ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1847.

A LEIPZICK,
CHEZ MICHELSEN.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
rue du Jardinet, n° 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. GAY-LUSSAC, ARAGO, CHEVREUL, DUMAS,
PELOUZE, BOUSSINGAULT
ET REGNAULT.

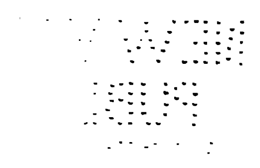
Troisième Série.

TOME DIX-NEUVIÈME.

PARIS,
VICTOR MASSON,
Libraire des Sociétés savantes près le Ministère de l'Instruction publique,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 1.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.

1847.



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

ÉTUDES

SUR

LA LIMITE DES NEIGES PERPÉTUELLES;

PAR M. J. DUROCHER.

Le 3 avril 1843 (1), j'ai présenté à l'Académie des Sciences un Mémoire où se trouvent réunies les principales observations de physique terrestre que j'avais recueillies en parcourant diverses contrées de l'Europe. Ce Mémoire, qui est inséré dans la publication des *Voyages en Scandinavie* (2), se compose de trois parties différentes : la première est relative à la limite des neiges perpétuelles; la seconde a pour objet la comparaison des glaciers polaires et des glaciers alpins; et la troisième est consacrée aux phénomènes diluviens du nord et du midi de l'Europe. En 1845, j'ai eu l'occasion de visiter une partie des montagnes les plus élevées de la Scandinavie, et j'ai fait l'ascension du *Sneehättan*; j'ai pu ainsi ajouter de nou-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XVI, séance du 3 avril 1843, page 662.

(2) *Voyages en Scandinavie, en Laponie*, etc.; *Géographie physique*, t. I, 2ᵉ partie. (ARTHUS BERTRAND, éditeur.)

veaux faits à mes précédentes observations sur la limite des neiges éternelles et vérifier les conclusions auxquelles j'étais arrivé antérieurement. Ce Mémoire-ci comprend un extrait de mes anciennes recherches et les observations que j'ai faites dans ce dernier voyage.

L'étude de la limite inférieure des neiges perpétuelles forme l'une des branches les plus intéressantes de la physique du globe, et son importance a été sentie par tous les voyageurs qui ont étudié les phénomènes dont la surface de la terre est aujourd'hui le théâtre. Cependant elle était presque restée dans l'enfance jusque vers la fin du siècle dernier, et les connaissances que nous possédons maintenant sont dues à de Saussure, Ramond, MM. de Buch, de Humboldt et Wahlenberg, dont les travaux ont jeté une vive lumière sur la climatologie et les diverses branches de la géographie physique.

Variations de la température moyenne à la limite des neiges.

Il existe une dépendance évidente entre l'état climatérique d'une contrée et l'altitude des neiges perpétuelles; celle-ci est, pour ainsi dire, la résultante des causes météorologiques qui constituent le climat d'un lieu : mais apprécier l'influence relative de ces différentes causes, les proportions dans lesquelles agit chacune d'elles, est un problème difficile à résoudre. On pensait autrefois que la courbe tracée par la limite des neiges permanentes était une ligne isotherme zéro, c'est-à-dire correspondait à des altitudes telles, que la température moyenne de l'année y fût égale à zéro. Mais les observations sont bientôt venues démentir cette hypothèse : à la hauteur où commencent les neiges permanentes, la température moyenne de l'air est, près de l'équateur, de + 1°,5; dans les Alpes, sous 45 degrés de latitude boréale, de — 4 degrés; et, en Norwége, sous le cercle polaire, de — 6 degrés. Il y a donc décrois-

sement depuis l'équateur jusqu'aux régions polaires, résultat facile à comprendre ; car, près de l'équateur les températures estivale et hivernale diffèrent peu l'une de l'autre ; mais à mesure que l'on s'éloigne de l'équateur, les froids de l'hiver deviennent plus intenses. La température de plus en plus basse, qui règne en cette saison, est comprise implicitement dans la valeur de la moyenne annuelle ; mais elle n'influe pas très-sensiblement sur la conservation des neiges.

Variations de la température estivale à la limite des neiges.

Ainsi que l'ont fait voir MM. de Buch et de Humboldt, la limite des neiges dépend plutôt de la température moyenne de l'été que de celle de l'année entière : je me suis demandé si la connexion qui existe entre la température estivale et la conservation des neiges peut être représentée par une loi simple et invariable ; et, dans ce cas, le problème des neiges perpétuelles se trouverait beaucoup simplifié. On pourrait croire que la courbe décrite à la surface de la terre par le bord inférieur des zones nivales permanentes coïncide avec une courbe isothère ou d'égale chaleur estivale, mais il en est autrement : à la hauteur des neiges perpétuelles, la température estivale est d'environ + 3 degrés sous l'équateur, de + 6 degrés dans les Alpes, par 46 degrés de latitude, et de + 9 degrés en Norwége, sous le 68e degré de latitude. Ainsi, à la limite inférieure de la zone occupée par les neiges, en allant de l'équateur vers le pôle nord, la température estivale suit une marche inverse de celle qui est suivie par la température moyenne de l'année : elle va en croissant au lieu de diminuer, mais sans qu'il y ait un rapport constant entre l'élévation de la température et l'accroissement en latitude.

Les causes qui déterminent la température de l'été dans une contrée n'agissent donc pas seules, ni dans les mêmes

proportions, pour opérer la fusion des neiges et en déterminer la limite inférieure. Cherchant à me rendre compte des variations que présente cette limite, j'ai été forcé de remonter aux causes premières qui interviennent dans le phénomène, et j'ai tâché d'en faire l'analyse; ces causes sont très-complexes et de natures très-différentes : les unes sont accidentelles et purement locales; les autres sont générales et constantes pour une même contrée, mais varient d'un pays à un autre qui jouit d'un climat différent.

CAUSES ACCIDENTELLES.

Les montagnes qui atteignent la zone nivale peuvent être comparées à un tableau sur lequel toutes les causes climatériques viennent imprimer leurs effets; le résultat final dépend non-seulement de l'intensité de ces causes, mais aussi de la disposition, de l'orientation du tableau qui en reçoit l'empreinte. Leur influence relative change considérablement suivant la configuration du terrain; le relief du sol donne lieu à des causes de variation que j'ai appelées causes accidentelles ou locales, indépendantes de l'état climatérique, propres à une zone peu étendue et susceptibles de varier d'un point à un autre dans un même massif de montagnes. Ce sont des causes de perturbation, d'anomalie, qui peuvent abaisser ou relever la limite des neiges de plus de 200 mètres; il faut tâcher de les éliminer dans les observations de physique terrestre. Parmi ces causes, je me bornerai à signaler les suivantes:

Influence de l'exposition.

1°. Relativement aux vents qui soufflent habituellement dans une contrée et qui ont pour effet d'accumuler la neige en certains lieux, en même temps qu'ils en dépouillent les lieux voisins; par suite, sur le flanc des montagnes exposé à l'action des vents les plus fréquents et surtout des vents

d'été, les neiges se maintiendront plus difficilement et descendront moins bas que sur le côté opposé.

2°. Relativement au méridien : sur les versants de montagnes exposés au nord, les neiges et les glaciers descendent beaucoup plus bas que sur ceux exposés au midi ; ainsi, sur le versant septentrional des Alpes, la limite des neiges éternelles est au moins de 200 ou 300 mètres plus basse que sur le versant méridional. Dans les Pyrénées, l'effet est encore plus sensible : sur le penchant nord, les neiges descendent jusqu'à 2700 mètres au-dessus de la mer, tandis que, sur le penchant exposé au sud, on ne voit point de neiges permanentes occuper des surfaces un peu étendues ; dans cette situation, leur limite dépasserait donc la hauteur des cimes les plus élevées. On comprend aussi que les lieux abrités des vents et du soleil, par la disposition des rochers environnants, peuvent rester couverts de neige pendant l'été, tandis que l'on n'en voit pas sur des lieux plus élevés qui se trouvent exposés au rayonnement de masses rocheuses fortement échauffées par le soleil.

Influence des hautes cimes et des massifs neigeux d'une grande étendue.

La plupart des lieux où l'on détermine la limite des neiges ne sont pas des espaces isolés ; le plus souvent ils se rattachent à des cimes élevées où il s'accumule pendant l'hiver une grande quantité de neige, et il n'en fond qu'une très-minime partie pendant l'été. Il s'en éboule de grandes masses sous forme d'avalanches, mais une certaine partie glisse le long des pentes et éprouve un mouvement graduel de descente vers les lieux situés plus bas. Les points où l'on observe l'arête inférieure de la zone nivale reçoivent ainsi une grande quantité de neige qui n'y est pas tombée directement de l'atmosphère, mais qui est descendue des cimes environnantes ; et il en résulte un abaissement assez considérable. On doit aussi attribuer une grande influence au

voisinage des sommités très-étendues et couvertes de neige ou de glace, qui maintiennent une grande fraîcheur dans l'air environnant; les courants qui en descendent refroidissent les couches atmosphériques, et par suite l'action calorifique de l'air est beaucoup moins efficace pour opérer la fusion des neiges : voilà pourquoi la limite est bien plus élevée sur des cimes isolées et peu étendues, surtout si elles ne s'élèvent pas beaucoup au-dessus de la zone nivale.

Influence produite par la nature du terrain.

Je signalerai encore une autre cause locale, savoir l'influence résultant de la nature du terrain qui constitue les montagnes où se font les observations; ainsi j'ai remarqué dans les Pyrénées que, sur des masses calcaires, les neiges ne paraissent pas se conserver aussi bien que sur des roches granitiques ou schisteuses (1) : ces effets doivent résulter d'une inégalité dans les pouvoirs absorbants et émissifs de ces différentes roches.

On voit que beaucoup d'influences locales peuvent élever ou abaisser la lisière ou le bord inférieur de la zone occupée par les neiges, et que, si l'on ne tient pas compte de ces différentes influences, on ne peut manquer d'obtenir des résultats disparates. Il est facile de concevoir pourquoi les divers observateurs qui ont cherché à déterminer la limite inférieure des neiges à une même latitude, dans une même chaîne de montagnes, dans les Alpes par exemple, ont obtenu des résultats si variables et qui paraissent si peu concordants. Cette incompatibilité apparente s'explique naturellement quand on remonte aux causes locales et accidentelles qui produisent une augmentation de hauteur dans certains cas, et une diminution dans d'autres.

Sous la zone équatoriale, ces causes de variation ou de

---

(1) Mémoire déjà cité dans les *Voyages en Scandinavie*, etc.; *Géographie physique*, t. I, 2e partie, p. 245.

perturbation sont bien plus faibles. Vu la marche du soleil, les variations dans les causes d'échauffement ou de refroidissement produites par une différence d'exposition, soit au nord, soit au midi, tendent à s'effacer: aussi la distribution des neiges permanentes sur les flancs des montagnes offre beaucoup plus de régularité; leur lisière forme une ligne très-peu dentelée et presque horizontale.

Dans les zones tempérée et boréale, l'arête inférieure des neiges perpétuelles est beaucoup plus sinueuse; les influences qui donnent lieu à des variations de courbure agissent avec plus d'intensité, et l'élévation des différents points de cette ligne au-dessus de la mer change plus brusquement et d'une manière plus irrégulière. Pour obtenir des nombres comparables et représentant l'altitude normale des neiges permanentes, il faut tâcher d'éviter les influences accidentelles et variables que nous venons de mentionner; il faut chercher des espaces isolés, d'une étendue moyenne, qui ne soient point dominés par des cimes très-élevées, des surfaces presque horizontales ou s'élevant en pente douce, de sorte que le passage à la zone des neiges ait lieu graduellement. Comme il est souvent impossible d'éviter toutes les causes accidentelles susceptibles de modifier la limite des neiges, il faut tâcher d'en apprécier l'influence relative, faire des observations dans des circonstances où les causes d'erreur agissent en sens contraires; c'est en corrigeant les erreurs à l'aide des moyennes où elles se compensent, que l'on peut obtenir des nombres constants pour une même contrée et représentant bien l'état climatérique des lieux observés.

CAUSES GÉNÉRALES.

Examinons maintenant les causes climatériques essentielles et constantes pour un même massif de montagnes, mais éprouvant, d'une contrée à une autre, sous la même latitude ou sous des latitudes différentes, des changements

qui modifient le degré d'élévation des neiges permanentes. Ces causes ne peuvent être représentées d'une manière complète ni par la température annuelle, ni par la température estivale; elles embrassent toutes les circonstances climatériques d'un pays. Nous allons représenter chacune d'elles par une expression mathématique qui nous permette d'en apprécier l'influence; et alors nous pourrons en déduire l'explication des inégalités observées dans la courbe des neiges éternelles, et des relations qui existent entre cette courbe et la température estivale.

La limite inférieure des neiges est représentée, dans un lieu donné, par le degré d'altitude auquel les circonstances atmosphériques sont telles, que la neige tombée pendant l'hiver ne puisse pas fondre entièrement pendant l'été; il s'agit donc d'exprimer chacune des causes de froid ou de chaleur qui agissent simultanément et d'y introduire la condition énoncée. Or les causes qui concourent à opérer ou à empêcher la fusion de la neige sont les suivantes : action de la chaleur centrale, de la pluie, des rayons solaires, du contact de l'air, du rayonnement et de l'évaporation.

Action de la chaleur centrale.

Cette cause produit des effets à peu près égaux sur tous les points de la surface du globe; le flux de chaleur qui sort de l'écorce terrestre, pour se dissiper à la surface, peut fondre 6 $\frac{1}{2}$ millimètres de glace annuellement et produire par cette fusion 6 millimètres d'eau. Pour la conversion de la neige en eau, on admet en moyenne le rapport de 10 à 1, en sorte que 1 millimètre d'eau correspond à 1 centimètre de neige : la chaleur centrale peut donc fondre une quantité de neige q égale à 6 centimètres de hauteur, et cet effet est alors exprimé par $q \times 75$.

Action de la pluie.

L'eau pluviale qui pénètre dans la neige lui cède toute la quantité de chaleur qu'elle possède au-dessus du point de

fusion de la glace; or soit A la quantité totale d'eau tombée à l'état de pluie pendant l'été, et représentons par T un nombre de degrés tel que $AT = at + a't' + a''t''$, etc., a, a', a'', etc., étant les quantités de pluie tombées à différentes fois, et t, t', t'', etc., étant les températures de l'eau au moment de sa chute; la quantité de chaleur cédée par l'eau de pluie à la neige sera égale à AT.

Action des rayons solaires.

Soit I l'intensité de la chaleur solaire, le lieu d'observation étant supposé horizontal, et φ étant l'angle formé aux divers instants de la journée par les rayons solaires avec la verticale; la chaleur émise pendant une journée entière sera égale à l'intégrale $\int I \cos\varphi\, dt$, le temps t étant compté du lever au coucher du soleil. Mais, si l'on représente par λ la latitude et δ la déclinaison du soleil, on aura, pour la chaleur envoyée pendant une journée entière (1),

$$\int I \cos\varphi\, dt = I\left[t \sin\lambda \sin\delta + \frac{1440}{2\pi} \cos\lambda \cos\delta \sin\frac{2\pi}{1440}(t-720)\right] (2).$$

L'intensité I de la chaleur solaire qui arrive chaque jour à la surface de la terre varie non-seulement d'un lieu à un autre, mais encore en un même lieu aux divers instants de la journée, parce qu'une partie de cette chaleur est absorbée en traversant les couches de l'atmosphère, et que cette perte par absorption dépend de l'épaisseur des couches traversées et de la quantité d'eau contenue dans l'air, tant

(1) *Voyages en Scandinavie*, etc.; *Géographie physique*, t. I, 2[e] partie, p. 251.

(2) Si l'on substitue à λ les valeurs relatives au pôle et à l'équateur dans l'intégrale $\int I \cos\varphi\, dt$, on voit que le rapport des quantités de chaleur émises chaque jour par le soleil dans la direction de l'équateur et dans celle du pôle a pour mesure $\frac{\cot\delta}{\pi}$; or, l'angle δ étant toujours inférieur à 23°,50, $\cot\delta$ a toujours une grande valeur, qui tend à se rapprocher de l'infini à mesure que le soleil se rapproche de l'équateur : de là on peut conclure que les surfaces couvertes de neige reçoivent par rayonnement direct beaucoup plus de chaleur sous la zone équatoriale que dans les régions boréales et australes.

en vapeur qu'à l'état vésiculaire. La chaleur incidente à la surface du sol n'est donc qu'une fraction ν de celle qui est émise par le soleil dans la direction du globe terrestre, ν étant compris entre o et 1, tendant à se rapprocher de 1 dans les jours très-secs et très-sereins, et de o dans les jours chargés de nuages ou de brouillards.

On voit que, dans les contrées humides et brumeuses, le climat solaire réel, déterminé par la quantité de chaleur incidente à la surface de la terre, doit être beaucoup plus froid que dans les contrées situées sous un même parallèle et dans lesquelles l'atmosphère est presque toujours dépouillée de nuages. C'est, en effet, l'une des principales causes de la différence si prononcée qui existe entre le climat des régions continentales et celui des régions maritimes.

D'ailleurs une portion seulement de la chaleur émise par le soleil est absorbée par les surfaces neigeuses, l'autre portion étant réfléchie; et si nous exprimons par e le pouvoir absorbant de la neige, et par ν la valeur moyenne pour chaque jour de la fraction de chaleur solaire qui n'est pas absorbée dans l'atmosphère et qui arrive à la surface de notre globe, alors

$$I\nu e\left[\sin\lambda\,\sin\delta t + \frac{1440}{2\pi}\cos\lambda\,\cos\delta\,\sin\frac{2\pi}{1440}(t-720)\right]$$

représentera la chaleur solaire employée en un jour donné à opérer la fusion de la neige.

Si chaque jour on donne à ν une valeur correspondante à l'état de l'atmosphère, à δ et à t les valeurs résultant de la déclinaison variable du soleil, la somme Σ des valeurs que prendra, chaque jour de l'été, l'expression précédente exprimera la chaleur solaire estivale absorbée par la surface de la neige, et sera

$$I\varepsilon\Sigma\nu\int\cos\varphi\,dt.$$

Je ne connais pas d'expérience faite dans le but de déterminer la valeur du coefficient ε qui représente le pouvoir absorbant de la neige; quant à l'intensité de la chaleur solaire, on sait, d'après les expériences faites à l'Observatoire de

Paris, que la chaleur absorbée pendant 1 minute par 1 mètre carré de terrain exposé à l'action perpendiculaire des rayons solaires est capable de fondre $44^{gr},453$ de glace; le pouvoir absorbant du terrain de l'Observatoire devant peu différer de l'unité, on pourra considérer l'intensité de la chaleur solaire incidente comme ayant pour mesure la fusion d'une cinquantaine de grammes de glace ou de neige.

Action du contact de l'air.

L'effet du contact de l'air peut être représenté, dans le cas où l'air est calme, par l'expression $np^{0,45}T^{1,233}t$ (*), n étant un coefficient constant relatif à l'air et à la surface de la neige, mais indépendant de la pression de l'air et de la température, p étant la pression barométique et T la température de l'air supposée constante pendant le temps t. Si l'air est agité, il faudra multiplier l'expression précédente par un coefficient α plus grand que 1, et correspondant au degré d'agitation de la masse d'air qui est en contact avec les surfaces neigeuses.

Pour avoir la chaleur totale fournie par cette source pendant la durée entière de l'été, il faut faire la somme de tous les termes $\alpha np^{0,45}T^{1,233}\times t$, correspondant à des intervalles de temps t pendant lesquels la température de l'air est supposée rester la même. En un même lieu on pourra considérer comme négligeables les variations éprouvées par la pression p, et l'on aura alors, pour la chaleur estivale communiquée à la neige par le contact de l'air,

$$np^{0,45}\Sigma\alpha T^{1,233}\times t.$$

Action du rayonnement.

La surface d'une masse de neige est soumise à trois sortes de rayonnements : 1° avec les rochers voisins; 2° avec les couches de l'atmosphère environnante; 3° avec l'espace planétaire.

(*) *Voyages en Scandinavie*, etc.; *Géographie physique*, t. I, 2e partie, p. 255.

Rayonnement avec les rochers voisins.

Le premier a pour expression $m(a^{\theta} - 1) \cos\gamma \cos\gamma' S$, S représentant l'étendue de la surface qui émet de la chaleur, θ étant la température, γ et γ' les angles formés par le rayon mené entre les deux surfaces rayonnantes avec les normales à ces surfaces; le coefficient m exprime la fraction de chaleur non absorbée par l'air et variant avec la distance et l'état de pureté de l'atmosphère. Mais il est à remarquer que la chaleur émise par les rochers voisins de la surface neigeuse aura souvent à parcourir une distance un peu grande et sera absorbée en majeure partie par les couches d'air qu'elle aura à traverser; ses effets sur la neige seront alors insensibles et pourront être négligés.

Rayonnement avec les couches atmosphériques.

Si l'air est très-serein et très-sec, le rayonnement entre la surface des neiges et les couches inférieures de l'atmosphère a une très-petite valeur; mais, si l'air est chargé de vapeur, et surtout s'il renferme une couche de nuages dense et épaisse, alors le rayonnement est beaucoup plus considérable, et il tend à se rapprocher de celui qui a lieu entre une masse liquide et un corps solide; car, suivant quelque direction que l'on mène une ligne droite entre le nuage et la neige, cette droite rencontrera un globule d'eau à l'état vésiculaire, et alors la neige est, pour ainsi dire, entourée d'une enceinte d'eau vésiculaire. En général, la chaleur fournie à la neige par ce genre de rayonnement sera exprimée par $\Sigma MT \times t$ (*), Σ étant la somme des différentes valeurs qu'acquiert l'expression MTt pour tous les intervalles de temps t de la saison estivale, pendant chacun desquels l'état des couches atmosphériques et leur température T restent à peu près les mêmes; M est un coefficient

(*) Mémoire déjà cité, p. 259.

dépendant de l'état plus ou moins nuageux de l'atmosphère et qui se rapproche de zéro par un temps serein.

Rayonnement avec l'espace planétaire.

Le rayonnement avec l'espace planétaire peut être considéré comme à peu près nul quand le ciel est couvert de nuages, ceux-ci faisant l'office d'écran entre la neige et le ciel; mais il n'en est pas de même par un temps serein. L'espace planétaire possède une température très-basse, analogue à celle qui règne aux pôles terrestres : le rayonnement peut donc produire des effets très-sensibles et donner lieu à un abaissement notable de la température des masses de neige; il a lieu aussi bien le jour que la nuit; et, pendant un temps t où l'air conserve la même pureté, l'unité de surface de la neige perd une quantité de chaleur égale à et, e étant un nombre de degrés variable suivant l'état de pureté de l'atmosphère et qui augmente avec l'élévation des lieux au-dessus du niveau de la mer. La quantité de chaleur Σet enlevée pendant l'été à la surface de la neige par le rayonnement planétaire varie en différents lieux, suivant leur élévation, suivant le degré de sécheresse ou de pureté de l'atmosphère, suivant le nombre de nuits et de jours sereins.

Action de l'évaporation.

Lorsque la surface de la neige est soumise à l'influence d'agents calorifiques qui en déterminent la fusion, il y a toujours une certaine quantité de l'eau de fusion qui entre en vapeur. Par un air calme, l'évaporation est faible; car la température de la couche d'air en contact avec la neige étant peu supérieure à 0 degré, la tension de la vapeur est très-petite; mais, dans un air agité, l'évaporation est beaucoup plus grande. En général, la quantité de vapeur formée dans un temps donné est d'autant plus grande, que la pression barométrique est plus faible, que l'air est plus sec, plus agité, et possède une température plus élevée. Représentons par F

la fonction inconnue qui lie la vitesse d'évaporation à ces quatre éléments, $\mathrm{E}t$ exprimera la quantité de vapeur formée dans un temps t, pendant lequel la pression, la température, le degré d'humidité et l'état d'agitation de l'air n'éprouvent pas de variation notable.

L'évaporation de l'eau donne lieu à une absorption de chaleur équivalente à 543 degrés; mais, dans l'évaporation qu'éprouve la surface d'une masse neigeuse, une partie du froid produit est transmise à la couche d'air environnante, et celui qui est communiqué à la neige ne forme alors qu'une fraction f de 543 degrés : ainsi $\Sigma f \mathrm{E}t$ exprimera le froid produit par cette cause pendant toute la durée de l'été.

Nous avons examiné toutes les causes qui influent sur la conservation et la fusion des neiges, et dont les effets combinés déterminent l'élévation de la zone nivale. Pour les points qui appartiennent à cette zone, la quantité de neige qui recouvre le sol ne fond pas entièrement pendant l'été; mais, pour exprimer ce qui a lieu un peu au-dessous de la limite, nous pouvons supposer que les effets combinés de ces différentes causes équivalent au calorique nécessaire pour fondre la neige tombée pendant l'année sur les points considérés; alors, Q étant cette quantité de neige, on a l'équation suivante :

$$q \times 75 + \mathrm{AT} = \mathrm{I}\varepsilon\Sigma v \int \cos\varphi \, dt + np^{0,45}\Sigma \alpha \mathrm{T}^{1,233} t + \Sigma \mathrm{MT} t - \Sigma et - \Sigma f \mathrm{E}t = \mathrm{Q} \times 75.$$

On peut prendre pour Q la quantité de neige tombée directement par la résolution des nuages en neige, ou bien celle qui se trouve en un lieu donné au commencement de l'été, l'épaisseur de cette neige pouvant être modifiée par des circonstances locales; dans ce cas, l'équation exprimera les conditions de la limite des neiges pour le point considéré et pour toute l'étendue de l'espace qui se trouvera placé dans des circonstances semblables. Dans des considérations théoriques, il est plus rationnel de prendre pour Q

la quantité de neige tombée directement de l'atmosphère; mais, pour faire l'application de ces principes à un lieu donné, il faut supposer Q égal à l'épaisseur de neige qui recouvre ce lieu dans les premiers jours de l'été.

Dans cette analyse du phénomène des neiges perpétuelles, je n'ai tenu compte que des causes générales dont l'influence est susceptible d'évaluation; mais je ne me dissimule pas que, dans la réalité, il se produit beaucoup d'effets particuliers, indépendants de ces causes, et pour ainsi dire mécaniques : effets que l'on ne peut apprécier d'une manière positive, bien qu'ils modifient singulièrement la hauteur et la disposition des neiges. Je signalerai ici, comme un des exemples les plus remarquables, l'état de cohésion et de compacité de la neige; et, sous ce rapport, l'alternance de jours chauds et de nuits froides exerce une influence très-favorable à la conservation de la neige. Celle-ci se désagrége sous l'action des causes calorifiques qui agissent sur elle pendant le jour; l'eau provenant de la fusion, ou celle de la pluie s'infiltre à travers la masse, en diminue la liaison et en détache beaucoup de parcelles non fondues, qu'elle entraîne avec elle en s'écoulant. Mais, si la neige se trouve exposée pendant une nuit sereine à un froid capable de congeler l'eau dont elle est imbibée, alors elle acquiert de la cohésion, et les infiltrations ultérieures produisent beaucoup moins d'effet pour la désagréger. Au contraire, une température chaude, prolongée pendant plusieurs jours et plusieurs nuits sans interruption, déterminera bien plus aisément la destruction d'une masse de neige que s'il y a alternance de nuits froides.

Des effets de ce genre et ceux qui résultent de causes accidentelles, inhérentes à la nature des localités, modifient le résultat des causes générales que nous avons exposées; mais ces causes restent soumises aux mêmes lois, et ce sont elles qui déterminent les variations régulières de la courbe des neiges éternelles.

La manière dont j'ai envisagé le problème des neiges perpétuelles et l'équation à laquelle je suis arrivé ne paraissent pas applicables aux contrées situées près de l'équateur : la raison en est évidente ; c'est que là l'inégalité entre la saison hivernale et la saison estivale est trop peu marquée, et la température moyenne des divers mois de l'année offre trop peu de différence. En effet, M. de Humboldt a fait voir que la disposition des neiges sur la pente des Andes équatoriales présente des variations peu considérables aux différentes époques de l'année, et que la limite des neiges n'y oscille que d'une trentaine de mètres d'un bout de l'année à l'autre : sous cette zone, l'état hygrométrique et la température de l'air restent à peu près les mêmes pendant toute l'année. Néanmoins l'arête inférieure de la zone nivale ne doit pas coïncider avec une courbe isotherme zéro ; la température moyenne de l'année doit dépendre de la quantité de neige qui tombe pendant toute l'année, et, par suite, la température $+ 1^{\circ},5$ qui résulte des observations exprime la quantité de chaleur nécessaire pour fondre la neige qui tombe annuellement juste au-dessous de la zone nivale. Mais, dans les contrées un peu éloignées de l'équateur, la différence entre les deux saisons extrêmes, l'hiver et l'été, devient de plus en plus marquée, et alors le degré d'altitude des neiges permanentes est le résultat d'une lutte des causes calorifiques de l'été contre le bord inférieur des neiges. Il est facile de voir que, sous un même parallèle, ces causes n'agissent pas toutes avec une égale intensité, et, de plus, qu'elles n'éprouvent pas une variation régulière en raison de l'accroissement en latitude ; aussi les courbes que décrit la limite inférieure des neiges permanentes ne peuvent pas conserver la même élévation sur toute l'étendue d'un parallèle et ne peuvent pas varier suivant une loi constante, en passant d'un parallèle à un autre.

L'équation obtenue précédemment renferme tous les

éléments qui déterminent la variation normale de ces courbes ; mais une partie des éléments est exprimée d'une manière explicite, tandis qu'une autre partie est comprise implicitement dans tel ou tel terme de l'équation : ainsi, toutes les circonstances de position locale, soit dans le voisinage de la mer, soit au centre d'un continent, qui influent sur la température moyenne de l'été, et qui modifient les lignes isothères, se trouvent comprises dans différents termes et principalement dans celui relatif au contact de l'air $np^{0,45}\Sigma\alpha T^{1,233} \times t$, qui est fonction de la température T de chaque jour de l'été, et aussi dans le terme exprimant l'action des rayons solaires modifiée par l'état de l'atmosphère $I\varepsilon\Sigma\nu\int \cos\varphi dt$. Mais ce n'est pas la température moyenne de l'été qui entre directement dans le calcul ; car l'effet général produit sur la neige par la chaleur de l'air est compliqué par l'état d'agitation, par la durée du temps, et par la marche même que suivent les variations de la température.

Bien que nous ne puissions pas arriver à une solution numérique de l'équation obtenue précédemment, parce que l'étude expérimentale des propriétés de la chaleur n'est pas assez complète pour nous fournir la valeur en nombre de toutes les quantités qui en font partie, cependant nous pouvons apprécier l'importance relative des divers termes, et, par suite, reconnaître quelles sont, dans l'état climatérique d'un lieu, les circonstances les plus influentes et celles qui contribuent le plus à déterminer les variations ou les inégalités présentées par la limite inférieure des neiges perpétuelles.

Il est évident tout d'abord que, plus il tombera de neige en un lieu, plus il faudra de chaleur pour en opérer la fusion : par suite, en faisant abstraction des autres circonstances climatériques, la limite se trouvera abaissée par la chute d'une plus grande quantité de neige ; elle sera moins élevée dans les lieux exposés pendant l'hiver à des courants

d'air très-humides. Voici une première différence établie entre les contrées maritimes et les pays situés au centre de vastes continents, par exemple entre les parties occidentales et orientales de l'Europe; les côtes de l'Atlantique éprouvent l'influence immédiate des vents d'ouest qui ont effleuré la surface de la mer sur une vaste étendue et se sont chargés d'humidité. Pendant l'hiver, ils se mélangent à l'air froid des lieux élevés, et alors une grande partie de l'humidité qu'ils renferment se précipite sous forme de neige. Mais les vents qui pénètrent dans l'intérieur des continents sont déjà beaucoup refroidis, ils renferment bien moins de vapeur d'eau et donnent lieu à une chute de neige beaucoup moindre; ainsi, il devra en tomber moins sur les Carpathes, le Caucase et les monts Ourals, que sur les Pyrénées, les Alpes ou les montagnes de la Scandinavie. On conçoit aussi que, dans une même région montagneuse, ce sont les parties les plus voisines de la mer qui reçoivent la plus grande quantité de neige : ainsi tout récemment, en parcourant les montagnes élevées qui bordent le *Sognefiord* (côte occidentale de la Norwége, entre Bergen et Drontheim) le long des branches qui portent les noms de *Lyster, Äardal, Urlandfiord*, j'ai été étonné de voir que, dès les premiers jours de septembre (en 1845), les sommités plates étaient déjà couronnées de neige, tandis que, plus à l'est, je n'en apercevais pas sur le vaste plateau du Fillefield, qui est un peu éloigné de la mer; et, en parcourant ce plateau quelques jours après, je n'y ai pas observé de neige récente, bien qu'il soit à peu près à la même élévation que ceux qui bordent le Sognefiord.

En considérant un lieu placé dans une situation intermédiaire, ni trop voisin, ni trop éloigné de la mer, les Alpes par exemple, je suis arrivé à ce résultat (1), que l'effet général des causes calorifiques de l'été, un peu au-

(1) *Voyages en Scandinavie*, etc.; *Géographie physique*, t. I, 2e partie, p. 267.

dessous de la limite des neiges perpétuelles, équivaut à la fusion d'environ 1,200 centimètres de neige.

Nous avons vu que la chaleur centrale peut fondre seulement 6 centimètres de neige par an; cette influence n'entre donc que pour $\frac{1}{200}$ dans l'ensemble général des causes calorifiques.

Quant à l'influence calorifique de l'eau de la pluie, j'ai calculé (1) qu'au Saint-Bernard, à 180 mètres environ au-dessous de la limite des neiges, la chaleur fournie à la neige par l'eau de la pluie ne forme guère plus de $\frac{1}{180}$ de la chaleur nécessaire pour opérer la fusion de la quantité de neige qui tombe pendant l'année; cette cause ne contribue donc que dans une proportion très-minime à l'effet général.

De toutes les autres sources de chaleur, les plus puissantes sont évidemment l'action des rayons solaires et celle du contact de l'air; mais, actuellement, il est imposssible d'en évaluer les effets numériquement, parce qu'il entre dans leur expression des quantités qui doivent être déterminées par l'observation, et qui ne l'ont pas encore été, entre autres le pouvoir absorbant de la neige et le coefficient n relatif à la quantité de chaleur qui est communiquée par le contact de l'air à 1 mètre carré de surface neigeuse. Nous pouvons cependant apprécier les changements que subissent ces deux effets, suivant les variations qui ont lieu dans l'état climatérique et la position des lieux. Deux causes font varier d'un lieu à un autre la quantité de chaleur solaire reçue par la surface terrestre: la première est régulière et soumise à des lois fixes, elle est déterminée par le degré d'obliquité et l'inégale durée d'action des rayons solaires, et elle est exprimée par une certaine fonction de la latitude; la seconde cause réside dans l'état de

(1) *Voyages en Scandinavie*, etc.; *Géographie physique*, t. I, 2ᵉ partie, p. 268 et suivantes.

pureté de l'atmosphère qui permet à une quantité de chaleur plus ou moins grande d'arriver jusqu'à la surface de la terre.

A mesure que l'on s'avance de l'équateur vers le pôle, la quantité de chaleur solaire émise annuellement vers l'unité de surface diminue rapidement; de plus, dans les régions moins éloignées de l'équateur, l'air est ordinairement beaucoup plus serein et plus sec, moins chargé de vapeurs et de brouillards que dans les contrées situées plus au nord; par ce second motif, l'action du soleil doit être beaucoup plus efficace, vu que la portion de chaleur absorbée dans l'atmosphère est moindre. Par conséquent, à l'élévation où règnent les neiges perpétuelles, l'action des rayons solaires devra concourir à la fusion dans une proportion bien plus forte sous les contrées tropicales que sous la zone tempérée ou boréale. Dans un lieu donné, la modification apportée par l'état de l'atmosphère au climat solaire absolu, qui ne dépend que de la latitude, peut être représentée d'une manière générale par le nombre de jours sereins de l'été, pendant lesquels les rayons du soleil pénètrent jusqu'à la surface du sol; or, dans les Alpes, sur cinq mois de saison estivale, c'est-à-dire dont la température est supérieure à zéro, mai, juin, juillet, août et septembre, le nombre des jours sereins n'y entre que pour un tiers à un quart: ainsi, sur cette chaîne, la neige reçoit par rayonnement direct moins du tiers de la chaleur qui lui est envoyée par le soleil.

Les Alpes sont à une latitude moyenne et à une certaine distance de la mer; mais si nous considérons des contrées situées plus au nord et plus près de l'Océan, nous trouverons des différences bien plus marquées: ainsi, sur les montagnes qui bordent les côtes de la Norwége, et surtout celles de la partie septentrionale, sur les îles du Finmark, l'atmosphère est bien plus brumeuse que dans les Alpes, et le nombre de jours sereins beaucoup moindre. La chaleur

émise par le soleil est plus faible à cause de la plus grande obliquité des rayons, et la portion de cette chaleur qui pénètre jusqu'à la surface de la neige pendant toute la durée de l'été est plus petite. Ainsi, dans la zone nivale, l'influence des rayons solaires doit fondre une quantité de neige beaucoup moindre sur les montagnes de la Scandinavie, que sur les Alpes ou autres montagnes plus voisines de l'équateur.

Si l'on s'éloigne de l'équateur, l'influence des rayons solaires va en diminuant : l'intensité des autres causes calorifiques doit donc aller en augmentant pour que le même effet soit produit. Or voyons comment varient les diverses quantités qui entrent dans l'expression de l'échauffement dû au contact de l'air $np^{0,45}\Sigma\alpha T^{1,233}\times t$, source de chaleur qui est de beaucoup supérieure aux autres : à mesure que l'on s'éloigne de l'équateur, le coefficient $p^{0,45}$ relatif à la pression atmosphérique va en croissant, parce que la limite des neiges s'abaisse ; cependant cette augmentation est peu considérable et ne produit qu'un effet secondaire. Mais l'échauffement est proportionnel à la température de l'air T élevée à la puissance 1,233 : par conséquent, l'action de l'air en un lieu donné dépend principalement de la température qui y règne pendant l'été ; elle est en rapport évident avec la disposition des lignes isothères. Or j'ai fait voir que la limite des neiges ne correspond point, sous divers parallèles, à une égale température estivale, puisque la température moyenne de l'été est de 3 à 4 degrés près de l'équateur, de 6 degrés dans les Alpes et de 9 degrés sous le 68e degré de latitude ; sous ces différents parallèles, le pouvoir fondant de l'air extérieur varie de même que la température estivale, quoiqu'il ne soit pas représenté par elle. Or nous avons vu que le pouvoir fondant des rayons solaires va en diminuant avec la latitude ; il est donc évident que la diminution graduelle qui a lieu dans l'intensité de cette cause doit être compensée par une augmentation dans l'échauffement dû au contact de l'air atmosphérique, et cela

rend parfaitement compte de l'élévation de la température estivale avec l'accroissement en latitude.

Il faut ajouter que l'expression de l'influence calorifique de l'air dépend encore du temps *t* et lui est proportionnelle ; et cette quantité entre aussi dans l'expression de l'échauffement produit par les rayons solaires: or, dans les contrées boréales, pendant les mois d'été, le soleil reste visible beaucoup plus longtemps que dans les régions situées plus au midi, les nuits y sont bien plus courtes, et, dans la zone nivale, la température s'abaisse rarement au-dessous de zéro pendant le court intervalle de temps qui sépare le coucher du lever du soleil. L'action calorifique du soleil et celle de l'air ambiant doivent donc s'y exercer d'une manière plus continue ; mais, en résultat définitif, la somme totale du temps d'échauffement ne paraît pas être plus grande que dans les régions tempérées. En effet, par suite de la plus grande durée des jours, le soleil reste visible pendant l'été, dans le nord de notre continent, un cinquième et même un quart plus de temps que sous la zone tempérée; mais aussi la durée de la saison estivale devient de plus en plus courte, à mesure que l'on s'avance de l'équateur vers le pôle. La durée réelle de l'été, c'est-à-dire de la saison où la température de l'air est supérieure à zéro, et où l'épaisseur des neiges, au lieu de s'accroître, diminue par voie de fusion, cette durée est pour la zone nivale de huit à neuf mois dans les régions tropicales; de près de cinq mois dans les régions tempérées (les Alpes, les Pyrénées, etc.); dans les contrées boréales, elle est d'à peu près quatre mois (juin, juillet, août, plus une partie de mai et de septembre), entre le 60ᵉ et le 62ᵉ degré; et de trois mois à trois mois et demi entre cette latitude et le 70ᵉ degré; par conséquent, la diminution de durée des étés dans le nord de l'Europe compense la plus grande durée du temps pendant lequel le soleil reste chaque jour au-dessus de l'horizon.

Jetons maintenant un coup d'œil rapide sur les autres

causes estivales. L'échauffement produit à la surface de la neige, par le rayonnement des couches inférieures de l'atmosphère, sera d'autant plus intense, que la température de ces couches sera plus élevée, et qu'elles seront plus chargées de nuages ou de brouillards : ainsi les mêmes circonstances qui rendent l'atmosphère brumeuse, et qui, par là, diminuent l'effet des rayons solaires, augmentent l'intensité du rayonnement atmosphérique ; elles affaiblissent, au contraire, ou rendent même nulle l'influence du rayonnement vers l'espace planétaire, qui tend à abaisser la température de la neige ou à déterminer la congélation de l'eau qui l'imbibe. Quant à l'évaporation, qui est une cause secondaire, son influence frigorifique est d'autant plus grande que l'air est plus sec, plus agité, a une densité moindre et une température plus élevée. Elle sera, en général, plus efficace dans les contrées équatoriales, où l'air est plus sec et plus léger, la limite des neiges se trouvant à une plus grande élévation.

En résumé, on voit que, depuis l'équateur jusqu'au pôle, les différentes causes climatériques exercent sur le phénomène des neiges permanentes des influences relatives qui varient graduellement et d'une manière continue : ainsi, dans les régions tropicales, l'action des rayons solaires est de beaucoup prédominante relativement aux autres causes; le rayonnement avec les couches atmosphériques est très-faible, et, au contraire, celui qui a lieu vers l'espace planétaire a une valeur assez considérable, de même que l'évaporation. A mesure que l'on s'éloigne de l'équateur, l'échauffement produit par le contact de l'air ambiant exerce une influence croissante en même temps que celle des rayons solaires va en diminuant, et de plus, par suite d'une augmentation de l'humidité de l'air, le rayonnement des couches atmosphériques devient en même temps plus puissant.

Des différences analogues ont lieu entre les pays conti-

nentaux et les pays maritimes. Au centre d'un vaste continent, le climat est plus sec, plus serein et plus chaud pendant l'été; l'air y acquiert une température plus élevée que dans les lieux situés à la même latitude et près de la mer: par suite, le rayonnement solaire et le contact de l'air agissent avec plus d'intensité pour y déterminer la fusion des neiges; il est vrai que le rayonnement avec les couches de l'atmosphère est moindre, et que l'évaporation et le rayonnement planétaire, qui sont des sources de froid, acquièrent une plus grande influence. Mais ces dernières causes ne contribuent au résultat général que dans une proportion bien plus faible; et, si l'on considère quels sont les trois termes les plus forts qui entrent dans l'équation et qui déterminent principalement l'élévation des neiges perpétuelles, savoir, la quantité de neige annuelle, l'action solaire et celle du contact de l'air, il est facile de reconnaître que les variations de ces trois quantités concourent à élever la limite inférieure des neiges permanentes dans les régions continentales, et à l'abaisser dans les régions maritimes: c'est ce que confirment toutes les observations faites à la surface du globe.

Les considérations que j'ai présentées expliquent très-bien pourquoi la limite des neiges observée sur des cimes isolées est presque toujours plus élevée que sur des massifs étendus et d'une grande hauteur; beaucoup de causes différentes contribuent à produire le même effet. D'abord une cime isolée est beaucoup plus exposée à l'action des vents qui tendent à en chasser la neige et à accélérer, pendant l'été, l'effet de fusion dû au contact de l'air; si cette cime ne s'élève pas beaucoup au-dessus de la zone nivale, elle ne reçoit point de neige provenant de parties plus hautes, comme cela arrive pour les montagnes qui se rattachent à des cimes élevées, où l'atmosphère est refroidie par la présence de vastes tapis de neige et par le mélange de courants d'air froid qui descendent des hautes sommités. D'ailleurs

le soleil agit plus directement sur une cime isolée que sur un ensemble de pics dont une partie est abritée des rayons solaires. Le concours de ces diverses influences agissant dans le même sens rend la conservation des neiges plus difficile et tend, par conséquent, à en élever la limite inférieure.

Observations sur les neiges perpétuelles dans le nord de l'Europe.

Maintenant je vais indiquer les principaux résultats des observations que j'ai faites en 1839 et dernièrement (en 1845), dans le nord de l'Europe, et qui m'ont fourni la confirmation des conséquences théoriques exposées tout à l'heure.

Limite des neiges entre le 61e et le 62e degré de latitude.

La longue bande des montagnes scandinaves, qui s'étend sur environ 13 degrés de latitude, offre un admirable champ d'observations sur le phénomène des neiges éternelles. Autour du Soguefiord, et principalement au nord et à l'est de ce golfe si étroit et si profond, qui pénètre à près de 16 myriamètres dans l'intérieur de la Norwége et qui offre l'exemple le plus frappant d'une immense déchirure au milieu d'une région montagneuse, s'élève le massif de montagnes le plus élevé de la Norwége et même de toute la partie septentrionale de l'Europe et de l'Asie. Ce massif est découpé par de profondes vallées, et les sommités situées entre elles se rattachent à un immense plateau dont l'élévation varie de 1 500 à 2 000 mètres, et dont la surface est recouverte de la nappe de neige la plus étendue qu'il soit possible de voir sur notre continent. Lodalskaabe est une des sommités culminantes dans la partie septentrionale de cette région; elle se trouve à peu près à égale distance entre la côte de l'Océan et la vallée du Lougen, les deux lisières de ce vaste pâté de montagnes dont la largeur est

de plus de 24 myriamètres. D'après les observations que j'ai faites entre la haute cime du Lodals et les deux vallées de Brœkke et du Justedal, je considère la limite des neiges dans cette zone, à 12 myriamètres environ de l'Océan, comme ayant une altitude moyenne de 1655 mètres, sous une latitude de 61° 43'. Sous une latitude plus méridionale de quelques minutes, entre le lac de Jölster et le Fiord d'Indvig, dans la partie occidentale du même massif, mais beaucoup plus près de l'Océan, et, par suite, sous un climat plus maritime, M. Nauman assigne à la limite des neiges une élévation beaucoup moindre, de 4000 pieds ou 1255 mètres : évidemment cette faible altitude est anomale et provient de circonstances locales ou accidentelles; néanmoins les neiges permanentes s'abaissent beaucoup plus dans la partie occidentale de cette région que dans la partie orientale.

A une latitude de 61° 24', sur la partie du même massif de montagnes, qui est situé entre Lyster et la vallée du Justedal, partie qui est aussi éloignée de l'Océan que la Lodalskaabe, mais qui se trouve au bord du Sognefiord, vers l'extrémité de ce golfe, les observations de M. Keilhau indiquent, pour l'altitude des neiges perpétuelles, 5200 pieds ou 1624 mètres. Un peu plus au sud, sous le 61e degré de latitude, les observations que j'ai faites sur les montagnes qui environnent le Fiord d'Urland, l'une des branches du Sognefiord, m'ont donné, pour l'élévation des neiges éternelles, 1580 mètres; c'est ici un peu plus près de l'Océan et sur des montagnes entrecoupées par les différents bras du Sognefiord. A la même latitude, mais plus à l'est et beaucoup plus loin de la mer, sur le Fillefield, la limite des neiges est à 1700 mètres, c'est-à-dire plus élevée de 120 mètres; ceci nous montre combien le voisinage de la mer peut modifier le climat d'une contrée et abaisser la zone occupée par les neiges permanentes. Nous trouvons

une nouvelle preuve de cette influence, déjà signalée par M. de Buch, sur le massif du Folge-fonden-Field, situé sous le 60ᵉ degré : la limite des neiges descend à 1 600 mètres au-dessus de la mer, c'est-à-dire 100 mètres plus bas qu'au Fillefield, bien que les montagnes du Folge-Fonden se trouvent 1 degré plus au sud ; mais elles constituent une presqu'île soumise à l'influence maritime.

Limite des neiges sur le Dovre.

Sur le vaste plateau du Dovre, les neiges perpétuelles sont distribuées d'une manière un peu irrégulière ; les dépressions dont le niveau est inférieur à 1 500 mètres ne présentent pas du tout de neige ; ce n'est guère qu'à une élévation de 1 600 mètres que l'on commence à en voir de larges plaques ; c'est à peu près à cette altitude que descend le tapis de neige qui couvre la pente orientale du Sneehättan : néanmoins, à ce niveau, les surfaces horizontales que présente le plateau du Dovre n'offrent point encore de nappe continue ; et, ce qui est remarquable, c'est que les surfaces inclinées de quelques degrés vers l'est, l'est-nord-est, et même l'est-sud-est, sont en général couvertes de neige, tandis que la roche est à nu sur les pentes tournées à l'ouest. Cela me paraît tenir à ce que les vents d'ouest soufflent plus habituellement dans ces régions que les vents d'est, et leur température est aussi ordinairement plus élevée ; par suite, la neige doit s'accumuler en quantité plus considérable sur les pentes tournées vers l'est, et elle doit y fondre moins facilement. Il est une autre circonstance que j'ai remarquée plusieurs fois en parcourant le Dovre : c'est que sur les pentes des cimes un peu élevées, les neiges perpétuelles s'abaissent à un niveau bien plus bas que sur les rochers n'ayant qu'une faible hauteur. Néanmoins, d'après les observations que j'ai faites sur ce pla-

teau, la limite des neiges y varie de 1600 à 1660 mètres. Je proposerai donc d'adopter pour valeur moyenne 1630 mètres, nombre supérieur de 50 mètres à celui de 1580 que j'avais mis dans mon premier Mémoire, d'après les indications données par M. de Buch dans son *Voyage en Norwége.*

Limite des neiges à l'extrémité septentrionale du Finmark.

A l'extrémité septentrionale du Finmark, M. de Buch, dont j'ai pu vérifier les belles observations, a montré que la limite des neiges se tient encore à une grande élévation: ainsi, sur les montagnes de Talvig, situées à l'intérieur du golfe d'Alten, sous le 70e degré de latitude, M. de Buch l'estime à la hauteur de 1060 mètres; mais sur les îles situées un peu plus au nord, le décroissement rapide de la végétation montre qu'elle doit s'abaisser très-promptement. Pour m'en assurer, je l'ai mesurée à l'île Seyland, la seule des îles du Finmark, situées au delà du 70e degré, où il y ait des neiges perpétuelles; et là, c'est à 886 mètres au-dessus de la mer que je les ai vues former des nappes étendues (1). Si l'on compare cette hauteur à celle que M. de Buch assigne à la limite des neiges près Talvig (1060 mètres), la différence qui est de 174 mètres paraît considérable pour deux points qui ne sont éloignés l'un de l'autre que de 24 minutes en latitude; mais elle cesse de paraître anomale, si on la compare à l'altitude qu'elle aurait sur les îles Qualöe, Masöe, Mageröe, situées plus au nord. D'après les hauteurs où cessent de croître les bouleaux sur ces îles, M. de Buch a calculé que la limite des neiges se trouverait à Qualöe, sous le parallèle de 70° 4′, à 812 mètres au-dessus de la mer, et à Mageröe, sous une latitude de 71° 13′, à 714 mètres d'élévation. Or, si nous comparons les abaissements de la zone

(1) *Voyages en Scandinavie*, etc.; *Géographie physique*, t. I, 2e partie, p. 283.

nivale avec les accroissements en latitude, nous trouvons entre Talvig et Seyland un abaissement de 174 mètres pour 24 minutes, ou $7^m,2$ pour 1 minute ; entre Seyland et Qualöe, un abaissement de 74 mètres pour 16 minutes, ou $4^m,6$ pour 1 minute ; et enfin, entre Qualöe et Mageroe, un abaissement de 98 mètres pour 33 minutes, ou à peu près 3 mètres pour 1 minute. On voit donc que, dans la partie septentrionale du Finmark, la limite des neiges s'abaisse avec une très-grande rapidité ; elle offre, si je puis m'exprimer ainsi, une série de sauts brusques : cela tient à ce que, sans changer de contrée, on passe successivement à des lieux dont le climat subit des variations excessivement rapides. D'ailleurs, l'abaissement de la zone nivale ou, en d'autres termes, les modifications qu'éprouve l'état climatérique de ces îles, suivent une progression décroissante en allant du 70e degré de latitude vers le nord : en effet, la variation la plus rapide ($7^m,2$ pour 1 minute) a lieu entre 70 degrés et 70° 24′, c'est-à-dire quand on passe du continent à une position insulaire ; plus loin, le climat continue à être modifié, mais d'une manière moins sensible, et l'abaissement de la limite des neiges devient de moins en moins rapide, d'abord de $4^m,6$ pour 1 minute, puis de 3 mètres pour 1 minute. Ces variations représentent bien le refroidissement graduel qui se manifeste dans la température et le climat de l'été, à mesure que l'on s'avance vers des îles où l'influence de l'océan Glacial se fait de plus en plus sentir.

Ces îles, situées à la pointe nord du Finmark, semblent offrir une anomalie à la loi que nous avons exposée précédemment, d'une élévation de la température estivale qui règne dans la zone des neiges, en raison de l'accroissement en latitude : en effet, à Mageröe, la température moyenne des cinq mois d'été n'est que de $+4°,7$. Je vais rappeler, en peu de mots, les principales causes auxquelles j'ai attribué cette anomalie (1) : d'abord, à Mageröe, l'été est de cinq mois.

(1) Mémoire déjà cité, p. 276.

c'est-à-dire plus long de près de deux mois qu'au massif de Sulitelma, dans l'intérieur de la Laponie, où la température estivale est de 9 degrés. De plus, j'ai fait voir qu'à Mageröe le rayonnement des couches atmosphériques chargées de brouillards est assez considérable, que l'influence des vents chauds du sud et de l'ouest, qui soufflent avec impétuosité, augmente beaucoup l'action calorifique de l'air ambiant, vu qu'elle dépend essentiellement du degré d'agitation; en outre, la violence des vents empêche la neige de s'accumuler uniformément à la surface du sol, et, pendant l'été, les pluies qui s'y infiltrent la désagrégent, et les courants d'eau en entraînent une partie à la mer, d'autant plus facilement que la température de l'air ne descend presque jamais au-dessous de zéro, et que la neige n'est point consolidée par l'influence de la congélation.

Limite des neiges à l'île Cherry et au Spitzberg.

Voyons maintenant quelle marche suit l'abaissement de la limite inférieure des neiges, quand on passe à des régions encore plus voisines du pôle : au delà du cap Nord s'étend l'océan Glacial, et la seule terre que l'on trouve entre la Norwége et le Spitzberg, c'est Beeren-Eiland (île Cherry), située par 74° 30′ de latitude. D'après les observations que j'ai faites (1), j'assigne à la limite inférieure des neiges, sur cette île, une altitude d'environ 130 mètres au-dessus de la mer.

Au Spitzberg, les neiges perpétuelles s'abaissent jusqu'à l'Océan, mais ce n'est guère que sous le 78ᵉ parallèle; sur la côte méridionale de cette île, la limite des neiges me paraît être un peu élevée au-dessus du niveau de la mer. Il y a une différence très-sensible dans le climat et la température des parties septentrionale et méridionale du Spitzberg : ainsi, pendant les séjours qu'a faits la Commission du Nord

(1) *Voyages en Scandinavie*, etc.; *Géographie physique*, t. I, 2ᵉ part., p. 287.

à Bellsound, sous 77° 30′ de latitude, du 25 juillet au 4 août 1838, et à la baie de la Madeleine, sous 79° 30′, du 1er au 12 août, les observations météorologiques ont donné pour températures maximum et moyenne, à Bellsound, +8°,2 et +3°,8; et à la Madeleine, +5°,7 et +2°,97; le minimūm à Bellsound a été de + 0°,3, tandis qu'à la Madeleine, le thermomètre est descendu très-souvent à zéro. Cette différence de température estivale est confirmée par les observations botaniques de M. Martins, qui a trouvé cinquante-sept plantes phanérogames à Bellsound, et vingt-trois seulement à la Madeleine. D'ailleurs, dans ces régions, auxquelles le soleil envoie sa chaleur et sa lumière d'une manière continue pendant plusieurs mois de l'année, la température de minuit ne diffère que de 1 à 2 degrés de celle de midi; très-souvent elles sont égales, et celle de minuit est quelquefois même supérieure : quand l'horizon est couvert de brouillards, la température reste quelquefois plusieurs jours sans varier de 1 à 2 degrés, et alors elle est constamment voisine de zéro.

Je ne reproduirai pas les longs développements dans lesquels je suis entré dans mon premier Mémoire (1) sur le climat des régions polaires, et la disposition qu'y affectent les neiges éternelles; je me bornerai à en rappeler les points principaux. Dans la zone nivale, à l'île Cherry, et même au Spitzberg, on voit des surfaces très-étendues dépouillées de neige, soit par suite de leur inclinaison (une pente de 35 degrés suffit pour que les neiges ne puissent s'y maintenir), soit par leur exposition à l'action des vents ou des rayons solaires.

Coup d'œil sur les climats boréaux.

Le caractère le plus saillant du climat des régions polaires et de la partie septentrionale du continent européen con-

(1) Mémoire déjà cité, p. 290 et suivantes.

siste dans l'état brumeux de l'atmosphère, et ici les brouillards se produisent habituellement sous des conditions autres que dans les régions tempérées : c'est par suite du refroidissement qu'éprouvent les courants d'air chauds et humides venant de la mer en se mélangeant avec les couches d'air plus froides de la zone boréale, ou en arrivant au contact de vastes nappes de neige. Il en résulte une condensation de vapeur qui prend l'état vésiculaire; d'ailleurs, l'air est presque toujours saturé d'humidité dans ces régions. Les mêmes causes qui produisent les brouillards pendant l'été donnent lieu, pendant l'hiver, à des chutes de neige abondantes et très-fréquentes, souvent aussi à des tempêtes de neige qui durent plusieurs jours, et quelquefois plusieurs semaines.

Dans le nord de notre continent, les zones maritimes font exception à cette loi, que la quantité d'eau tombée annuellement est d'autant plus petite, que les lieux sont plus éloignés de l'équateur; la loi est encore vraie pour l'intérieur des terres, mais elle ne l'est pas pour les rivages de l'Océan : en effet, sur la côte de Norwége, il tombe 2 et quelquefois jusqu'à 3 mètres d'eau chaque année, presque autant que sous les tropiques; tandis que, dans l'intérieur de la Suède, à Fahlun par exemple, il n'en tombe moyennement que 40 centimètres.

Dans les pays du Nord la température de l'air éprouve quelquefois des variations tout à fait brusques: ainsi, dans les régions montagneuses de la Suède et de la Norwége, j'ai vu souvent une température de 3 et 4 degrés succéder tout d'un coup à des chaleurs de 25 degrés, et même près des côtes, au niveau de la mer, à Drontheim par exemple, on voit quelquefois, d'un jour à l'autre, le thermomètre s'abaisser de 27 degrés à 8 ou 9 degrés. Ces changements sont ordinairement accompagnés de variations dans la pression barométrique, et aussi dans la direction et la vitesse des vents. Il est encore un fait remarquable que l'on observe

dans toutes les régions de la zone boréale, au Gröenland, au Spitzberg, à la Nouvelle-Zemble, et à des latitudes moins élevées, dans la Scandinavie et la Russie, c'est que, quand la température est très-basse, l'air est tout à fait calme et jouit d'une tranquillité inaccoutumée dans les climats tempérés.

Je terminerai ces observations en mentionnant une circonstance importante dans les climats boréaux : c'est l'influence étonnante de l'exposition, relativement au méridien et aux différents vents qui règnent dans chaque localité ; et, sous ce rapport, ces climats diffèrent notablement de ceux qui règnent à de grandes élévations dans les régions tempérées : ainsi, au Spitzberg, dans les lieux exposés au midi et abrités des vents de l'intérieur, il croît un nombre de plantes phanérogames beaucoup plus grand que dans la région nivale des Alpes, et même plusieurs parviennent à la floraison. Dans certaines vallées de la Laponie, le côté qui est exposé au sud ou au sud-ouest est décoré d'une belle végétation de fleurs et d'arbustes, et le thermomètre y dépasse souvent 20 degrés ; tandis que, sur le côté opposé, la végétation varie entre l'alpine et la subalpine, et la température s'y élève rarement au-dessus de 5 à 6 degrés. Au milieu même de la région des bouleaux, il n'est pas rare de trouver de grandes masses de neige qui se conservent, pendant l'été, adossées à des flancs de rocher tournés vers le nord ou le nord-est.

Abaissements successifs de la limite des neiges depuis l'équateur jusqu'aux régions polaires.

Maintenant nous allons examiner les abaissements successifs que présente la limite inférieure des neiges perpétuelles, quand on s'avance de l'équateur vers le pôle, et nous tracerons la courbe que décrit cette limite dans l'hémisphère boréal, en prenant pour ordonnées les élévations de ses différents points au-dessus de la mer, et pour abscisses les latitudes ; mais, pour rendre plus sensible la marche que

suit son abaissement vers la mer, j'ai augmenté les ordonnées, relativement aux abscisses, dans le rapport de 185,2 à 1.

D'après les observations de M. de Humboldt dans la Cordilière des Andes, depuis l'équateur jusqu'à 10 degrés de latitude, la limite des neiges se maintient à une élévation de 4795 mètres; les variations qui ont lieu d'une cime à l'autre sont très-peu considérables : ainsi, dans la région équatoriale, entre 0 et 10 degrés, la courbe est à peu près horizontale, et, si on la traçait sur les deux hémisphères, elle aurait à son point culminant une tangente horizontale qui se confondrait avec la courbe sur une étendue de près de 20 degrés, au nord et au sud de l'équateur.

Sous la zone tropicale, de 10 à 20 degrés de latitude boréale, la limite ne s'abaisse que de 215 mètres pour 10 degrés ou $0^m,358$ pour 1 minute; car, dans la Cordilière du Mexique, entre 19 et 21 degrés, la zone nivale commence à 4 580 mètres au-dessus du niveau de la mer.

Le meilleur moyen d'apprécier les modifications produites sur la hauteur de la zone nivale par les rapports de position, soit près de la mer, soit au milieu d'un continent, soit dans le voisinage de plateaux élevés, consiste à réunir par des lignes droites les points situés sur des parallèles différents et qui sont placés dans des conditions analogues; on trace ainsi une ligne normale, et les inégalités se mesurent d'après l'étendue des déviations. Ainsi je vais passer immédiatement du 20ᵉ au 46ᵉ degré, latitude moyenne de la chaîne des Alpes. Je considère cette chaîne de montagnes comme occupant une position normale, jouissant d'un climat intermédiaire entre celui des régions continentales et des régions maritimes. Les divers observateurs ne s'accordent pas tout à fait sur la hauteur que l'on doit y assigner à la limite des neiges : c'est que, dans un massif de montagnes qui offre des accidentations aussi variées, des groupements de rochers aussi divers, la situation des lieux et l'exposition aux vents et à l'action des rayons solaires exercent une

grande influence. Les neiges se conservent à la hauteur de 2600 mètres, et même 2 550 mètres sur les montagnes dont la cime dépasse 3 000 mètres, surtout s'il y a plusieurs sommités groupées ensemble, tandis que les cimes isolées se dépouillent de leurs neiges si elles n'atteignent pas 2750 mètres. Si l'on a égard à la disposition et à la hauteur des cimes, à leur exposition ; en un mot, que l'on tienne compte des différentes circonstances qui modifient l'état de conservation des neiges, on choisira le nombre 2700 mètres comme exprimant leur limite inférieure dans des circonstances s'écartant le moins possible de l'état normal. En passant de la Cordilière du Mexique aux Alpes, du 20e au 46e degré, nous avons un abaissement de 4581 mètres à 2700 mètres, ou de 1 880 mètres pour 26 degrés ; soit 1m,205 pour 1 minute. Nous pouvons calculer d'après ce nombre la hauteur à laquelle devrait être la limite des neiges en des points intermédiaires.

Au pic de Ténériffe, sous 28°17′ de latitude, nous trouverons 3 982 mètres pour l'altitude des neiges calculée à raison de 1m,205 d'abaissement pour 1 minute à partir du 20e degré : or le sommet du pic est seulement à 3710 mètres au-dessus du niveau de la mer ; il n'y a donc pas lieu d'être étonné qu'il se dépouille de neige pendant l'été.

Pour les monts Himalaya, situés à une latitude moyenne de 30° 52′, la hauteur calculée serait de 3796 mètres ; l'altitude réelle est de 3 800 mètres sur la pente méridionale : ainsi il y a presque identité ; mais sur le versant septentrional, pour atteindre les neiges permanentes, il faut s'élever jusqu'à 5077 mètres, c'est-à-dire à 282 mètres plus haut que sous l'équateur même ; cette différence prodigieuse, qui est d'accord avec la distribution des différentes zones de végétation sur ce versant, paraît due au rayonnement du plateau tubétain ; à la sécheresse et à la sérénité de l'air dans l'Asie centrale.

A la Sierra-Nevada, en Espagne, située sous 37° 10′ de

latitude, la limite des neiges calculée serait à 3331 mètres, c'est-à-dire à 138 mètres au-dessous de la cime qui est élevée de 3469 mètres ; la limite réelle n'y a pas été déterminée, mais elle doit se trouver à peu de distance au-dessous du sommet.

La hauteur des neiges permanentes calculée par la latitude de l'Etna, 37° 30', serait de 3307 mètres; son sommet n'ayant que 3300 mètres, on voit qu'il n'atteint pas tout à fait la limite inférieure: d'ailleurs, sur une cime isolée comme l'Etna, et ne s'élevant pas très-haut, les neiges se conservent plus difficilement.

Le Caucase étant situé entre 42 et 43 degrés de latitude, en moyenne sous 42° 30', la limite calculée serait à 2946 mètres; en réalité elle est à 3216 mètres d'après les observations de MM. Engelhardt et Parrot. Ainsi la déviation est de 270 mètres; elle représente la modification résultant de la position continentale de cette chaîne. Il est vrai que dans le voisinage se trouvent la mer Caspienne et la mer Noire ; mais leur étendue est peu considérable et leur influence beaucoup moindre que celle de l'Océan sur les côtes occidentales de l'Europe.

Dans les Apennins, la limite inférieure des neiges, déterminée entre les latitudes de 42 et 43 degrés, se trouve à une élévation de 2902 mètres (1489 toises): ainsi, sous un parallèle moyen de 42° 30', le même que celui du Caucase, la zone nivale permanente est beaucoup plus basse que dans cette chaîne de montagnes; au Caucase, dans une position continentale, elle surpasse la limite calculée de 270 mètres; dans les Apennins, au contraire, elle lui est inférieure de 44 mètres. Ces déviations en sens contraires sont une confirmation du point de vue sous lequel nous avons envisagé le phénomène des neiges éternelles; en effet, la situation des Apennins placés entre deux mers est évidemment plus maritime que celle des Alpes, que nous avons considérée comme situation normale. Mais les Alpes étant elles-mêmes

voisines de deux mers, la différence de leurs positions n'est pas fort grande ; et si l'on fait attention que les massifs couverts de neiges sont beaucoup plus élevés et plus étendus dans les Alpes que dans les Apennins, on comprendra que l'abaissement de la zone nivale des Apennins, comparée à celle des Alpes, doit être peu considérable.

On voit que le parallèle ainsi établi entre les limites observées et les limites calculées explique parfaitement les anomalies que l'on avait cru remarquer dans certains points de la courbe décrite par la limite des neiges perpétuelles. Cette comparaison fait voir que l'altitude de la zone nivale dans une contrée représente la résultante des divers éléments climatériques, déterminés par la latitude et modifiés par la configuration orographique de la contrée et par la disposition des mers les plus voisines.

Dans les Pyrénées, situées entre 42°30 et 43 degrés, Ramond assigne à la limite des neiges une altitude de 1 400 toises, ou 2 729 mètres ; mais je crois qu'on doit la considérer comme étant un peu plus élevée. C'est à 1 400 toises que descendent les tapis de neige permanente dans le massif central et le plus élevé des Pyrénées, au-dessus du cirque de Gavarnie, du lac du Mont-Perdu, etc. Mais nous savons que l'influence des massifs étendus et élevés détermine un abaissement notable dans la limite des neiges ; cet effet est surtout sensible dans les Pyrénées : ainsi, au Pic de Néouvielle et au Pic-Long, on voit les neiges permanentes se tenir à une élévation de 1 450 toises, ou 2 826 mètres, c'est-à-dire 100 mètres plus haut que dans le massif du Mont-Perdu ; et le Pic-du-Midi, qui est encore plus isolé et plus éloigné de la partie centrale de la chaîne, ne présente pas de neiges permanentes, bien qu'élevé de 2 935 mètres. Le terme moyen, 2 800 mètres, me paraît représenter le mieux possible l'élévation moyenne et normale des neiges perpétuelles ; si on la calcule d'après la proportion adoptée, on trouve qu'elle serait à 2 928 mètres : il y

a donc une déviation de 128 mètres en sens contr celle qui a lieu pour le Caucase ; elle est due certain à l'influence qu'exerce sur le climat des Pyrénées le nage de deux mers, l'Océan et la Méditerranée.

Si maintenant nous passons des Alpes de la Suiss montagnes de la Norwége, au Fillefield, qui est situé s 61ᵉ degré de latitude, et qui se trouve dans les condi les plus analogues à celles où sont placées les Alpes, trouvons un abaissement de 1 000 mètres pour 15 degré latitude (au Fillefield, les neiges permanentes s'abai à 1 700 mètres), ou de 1^m,111 pour 1 minute : ainsi, c à peu près le même rapport ou la même inclinaison dan courbe pour passer des régions tropicales aux régions te pérées, ou de celles-ci aux régions boréales.

Sur les Carpathes, sous 49 degrés de latitude, les neig permanentes descendent au niveau de 2 592 mètres a dessus de la mer ; si l'on y calcule la limite des neiges, raison d'un abaissement de 1^m,111 pour 1 minute, o trouve qu'elle devrait être à 2 500 mètres : il y a donc une déviation de 92 mètres qui est due à la position continentale de cette chaîne de montagnes.

Dans l'Altaï, situé entre 48°30′ et 51 degrés, en moyenne 49°45′, la hauteur calculée des neiges perpétuelles serait de 2 450 mètres ; or, au plateau de Korgon, elle est seulement de 1 100 toises ou 2 144 mètres : il y a donc ici une déviation de 306 mètres, provenant de ce que l'Altaï se trouve environné des plaines de la Sibérie, où règne une température très-basse.

Dans le massif du Folge-fonden-Field, situé sur la côte de Norwége, sous le 60ᵉ degré, les neiges éternelles s'abaissent jusqu'à 1 600 mètres ; leur limite calculée devrait être à 1 766 mètres : ainsi il y a une déviation de 166 mètres due à l'influence de l'Océan et au refroidissement produit dans l'atmosphère par la présence de grandes nappes de neiges.

Si maintenant nous passons du 61ᵉ au 70ᵉ degré de lati-

ous voyons qu'au 70° degré la limite des neiges s'est de 640 mètres pour 9 degrés, ou 1^m,185 pour e (à Talvig, sous 70 degrés, la limite est à 1 060 mè- c'est à peu près le même rapport que pour passer des uisses au Fillefield.

les montagnes de Lyster, sous 51° 24', la limite cal- d'après cette proportion serait à 1 672 mètres; elle a erminée par M. Keilhau et se trouve à une altitude 24 mètres : il y a donc une déviation de 48 mètres à la proximité du Sognefiord.

r les montagnes du Lodals, sous 61° 43', la limite cal- e est à 1 649 mètres; or mes observations la placent à 5 mètres : ainsi il y a presque identité.

Sur le Sneehättan et sur le plateau du Dovre, sous une tude de 62° 15', nous avons vu que, d'après mes der- res observations, la limite des neiges permanentes se uve moyennement à une altitude de 1 630 mètres, un peu plus haut que ne l'avait indiqué M. de Buch; d'après le calcul, elle devrait commencer à 1 612 mètres, c'est-à-dire 18 mètres plus bas.

En Islande, sous le 65° degré de latitude, la limite des neiges est extrêmement basse; elle descend jusqu'à 940 mètres au-dessus du niveau de la mer. Si on la calcule d'après un abaissement de 1^m,185 pour 1 minute, comme pour les montagnes qui font partie de la presqu'île scandinave, on trouve qu'elle devrait être à 1 417 mètres; la déviation s'élève donc ici jusqu'à 477 mètres : c'est que l'état climatérique de l'Islande diffère complétement de celui que possèdent des lieux situés à égale latitude sur le continent; l'état brumeux de l'atmosphère et la température beaucoup plus froide des étés déterminent cette énorme différence dans la hauteur des neiges perpétuelles. Le voisinage des côtes du Gröenland doit aussi influer sur la température de l'Islande; les vents qui soufflent du nord et du nord-est, les glaces qui entourent une partie

des rivages du Gröenland, et dont il se détache de grandes masses qui sont entraînées vers l'Islande, doivent déterminer un refroidissement assez considérable.

A la montagne de Sulitelma, située en Laponie, sous le 67e degré, la limite des neiges déterminée par le calcul serait à 1 275 mètres; or elle est à 1 169 mètres, d'après les observations de M. Vahlenberg : cela fait une différence de 106 mètres, qui paraît résulter de ce que les grandes masses de glace et de neige qui couvrent le Sulitelma refroidissent l'atmosphère et abaissent la ligne de fusion des neiges.

Nous avons déjà vu que, de Talvig au cap Nord, la limite inférieure des neiges s'abaisse de $7^{m},2$ pour 1 minute entre 70° et 70° 24′, de $4^{m},2$ pour 1 minute entre 70° 24′ et 70° 40′, et de 3 mètres entre 70° 40′ et 71° 13′. Du cap Nord à Beeren-Eiland (île Cherry), sous 74° 30′, on a un abaissement de 534 mètres pour 3° 17′, ou $2^{m},710$ pour 1 minute; ici la courbe a une inclinaison beaucoup plus faible qu'entre 70 degrés et 71° 13′. De Beeren-Eiland à la côte sud-ouest du Spitzberg, à la latitude de 78 degrés, sous laquelle la limite des neiges paraît atteindre le niveau de la mer, l'abaissement est de 180 mètres, ou $0^{m},857$ pour 1 minute; ainsi, l'inclinaison de la courbe des neiges redevient ici bien plus petite et descend même au-dessous de la valeur moyenne qu'elle a entre les tropiques et les régions boréales. Cela paraît tenir à plusieurs causes : les vents qui soufflent sur les rivages du Spitzberg empêchent la neige de s'y accumuler sur une grande épaisseur, excepté dans les endroits abrités, où elle s'y entasse en masses énormes et se change en glaciers; mais, sur les grèves exposées au vent, elle forme une couche peu épaisse, et pendant l'été sa fusion est facilitée par l'action des vents chauds venant du sud.

Observations générales sur la courbe décrite par la limite inférieure des neiges éternelles.

Si nous considérons la courbe décrite par la limite inférieure des neiges, nous voyons que, sous la zone équatoriale, elle reste horizontale sur une étendue de près de 20 degrés de latitude, et que jusqu'au tropique, dans l'hémisphère boréal, elle s'abaisse avec une pente très-faible de $0^m,358$ pour 1 minute; mais, du tropique au cercle polaire arctique, elle offre une inclinaison très-peu variable, d'abord $1^m,205$ pour 1 minute, puis $1^m,111$, et enfin $1^m,185$; l'inclinaison moyenne est de $1^m,167$, et les deux extrêmes, $1^m,205$ et $1^m,111$, ne diffèrent que de $0^m,094$, c'est-à-dire moins de $\frac{1}{10}$. Ainsi, depuis le 20e jusqu'au 70e degré de latitude, sur une étendue de 50 degrés, les causes qui déterminent l'élévation des neiges permanentes varient d'une manière à peu près constante et produisent un abaissement progressif qui se rapproche beaucoup d'être proportionnel à l'accroissement en latitude. Sur tous les lieux qui ne sont pas exposés à des influences locales agissant avec une intensité extraordinaire, la limite des neiges s'éloigne peu de la ligne normale. Il n'y a qu'une déviation très-considérable, celle relative à la pente septentrionale de l'Himalaya : les autres déviations s'élèvent à 100, 200 et 300 mètres; une seule s'élève plus haut et va jusqu'à 477 mètres, c'est celle relative à l'Islande, qui jouit d'un climat tout particulier, analogue à celui de l'île Mageröe, où est le cap Nord. L'amplitude de ces déviations fait connaître l'importance relative des causes perturbatrices; on peut alors comparer les effets qu'elles produisent et en déduire leur degré d'intensité.

Quand on passe du continent européen aux îles situées au delà du 70e degré, au nord du Finmark, on reconnaît qu'il y a un changement brusque dans l'état climatérique : à mesure que l'on s'éloigne du continent, l'influence de

l'océan Glacial devient croissante; les étés sont froids et brumeux : aussi voit-on la limite des neiges s'abaisser avec une grande rapidité qui décroît ensuite peu à peu. Au delà du 74ᵉ degré de latitude, l'abaissement de la zone nivale devient fort lent, et la courbe tend alors à redevenir horizontale; c'est qu'alors le climat éprouve des variations beaucoup moindres à mesure que la latitude augmente. La présence d'une grande étendue de mer tend à égaliser la température atmosphérique; le mélange de masses d'air plus chaudes amenées par les vents du sud détermine un échauffement et adoucit le froid de ces contrées. On peut rappeler ici qu'il y a beaucoup d'hivers où la mer, qui baigne la côte occidentale du Spitzberg, ne glace pas, et qu'elle reste quelquefois ouverte à la navigation jusqu'au 80ᵉ degré de latitude, tandis que la Baltique gêle pendant l'hiver entre 60 et 55 degrés; mais ce fait singulier paraît dépendre de l'existence d'un courant pélagique d'eau chaude qui baigne la côte occidentale du Spitzberg et l'extrémité nord-ouest de notre continent.

En résumé, on voit que la loi suivant laquelle varie l'altitude normale des neiges permanentes peut être représentée par une progression arithmétique, mais que la raison de cette progression n'est pas la même sous toutes les zones; cependant elle reste à peu près constante sur une étendue de 50 degrés dans les latitudes intermédiaires. Si l'on prend pour unité une fraction de degré égale à 1 minute, la raison de la progression arithmétique décroissante varie ainsi qu'il suit :

Zone équatoriale, de	0 à 10°			0m,000
Zone tropicale, de	10 à 20			0,358
Zones intermédiaires, de	20 à 46	1m,205	Rapport moyen de 20 à 70 degrés	1,173
	46 à 61	1,111		
	61 à 70	1,185		
Zone boréale, de	70 à 71°,13′	4,739	Rapport moyen de 70 à 74°,30′	3,259
	71°13′ à 74°30′	2,710		
Zone polaire, de	74°30′ à 78 degrés			0,857

Ainsi, la raison de cette progression est nulle sous la zone équatoriale, égale à $0^m,358$ sous la zone tropicale; ensuite elle devient trois fois plus grande et reste à peu près constante sur une étendue de 50 degrés. C'est dans la zone boréale qu'elle atteint le maximum : sa valeur moyenne dans cette zone est de $3^m,259$; elle décroît ensuite et n'est plus que de $0^m,857$ dans la zone polaire.

D'ailleurs l'anomalie que présente le maximum, $3^m,259$, énormément supérieur à tous les nombres précédents, provient de ce que, en général, pour obtenir des valeurs normales, nous n'avons mis en rapport que des observations faites dans des contrées dont la position est à peu près la même relativement aux mers ou aux continents; tandis que, pour passer de la zone boréale à la zone polaire, nous sommes obligés de comparer les limites obtenues sur le continent norwégien et sur les îles de l'océan Polaire. La transition doit nécessairement être brusque; alors, à l'abaissement de la limite inférieure des neiges qui aurait lieu par suite de l'augmentation en latitude, vient s'ajouter celui qui provient de la substitution d'une position insulaire à une position continentale, et qui, par conséquent, doit être analogue à celui que nous avons observé en comparant les limites inférieures de la zone nivale en Islande et sur des points situés à égale latitude dans les montagnes de la Norwége.

La courbe normale que nous avons tracée fait connaître les abaissements successifs qu'éprouverait la limite inférieure des neiges éternelles de l'équateur au pôle, si les observations étaient faites partout dans des conditions semblables relativement aux mers avoisinantes. En Europe, de toutes les parties du monde celle où nous possédons le plus d'observations, cette courbe suit une zone méridienne comprise entre 5 et 25 degrés de longitude à l'est du méridien de Paris; cependant il est très-probable que cette courbe normale serait à peu près la même, si elle était déterminée

d'après des observations faites sur d'autres méridiens, mais dans des positions analogues, c'est-à-dire sous les mêmes influences atmosphériques résultant de la configuration des mers et des terres environnantes. En effet, les résultats des observations faites sur des méridiens différents ne présentent pas de discordance, si ce n'est une perturbation, en général peu considérable, qui est produite évidemment par l'influence qu'exerce sur les phénomènes atmosphériques la nature pélagique ou terrestre des espaces adjacents. On le reconnaît immédiatement en jetant un coup d'œil sur la courbe ci-jointe, où l'on voit les limites anomales s'écarter plus ou moins de la courbe normale, soit en dessus, soit en dessous, en raison de la différence plus ou moins grande, qui existe entre les positions topographiques des lieux observés.

Je terminerai ce sujet en faisant remarquer que les déviations de la limite inférieure des neiges éternelles, ou ses écarts de la courbe normale, ne sont généralement point en rapport avec la disposition des lignes isothermes. Ainsi, c'est à peu près sur le méridien de Paris que les lignes isothermes s'élèvent le plus vers le nord; c'est à peu près sur ce méridien que leurs tangentes coïncident avec la direction des cercles parallèles à l'équateur; et l'on sait que, soit à l'est, soit à l'ouest, les lignes isothermes s'abaissent vers l'équateur. Or, nous voyons sur les Carpathes et le Caucase la limite des neiges présenter une déviation de l'altitude normale qui équivaut à une élévation de 92 mètres sur les Carpathes, et de 270 mètres sur le Caucase. Sur ces méridiens les lignes isothermes sont plus rapprochées de l'équateur que sur la zone méridienne de Paris; par conséquent, il semble que les déviations de la limite des neiges devraient consister en un abaissement plutôt qu'en une élévation; mais l'influence de la position continentale qui détermine la chaleur des étés est beaucoup supérieure à celle qui peut résulter de la disposition des lignes isothermes.

Il faut se rappeler ce que j'ai déjà fait observer précé-

demment, que l'altitude des neiges perpétuelles dépend de circonstances climatériques qui sont principalement estivales; et, si l'on pouvait tracer à la surface de notre globe les lignes formées par l'ensemble des points où la zone nivale permanente descendrait à un même niveau, par leur disposition ces lignes tendraient à se confondre avec des courbes isothères plutôt qu'avec les lignes isothermes.

Je joins au tracé de la courbe des neiges un tableau des hauteurs de la limite inférieure en divers points de l'hémisphère boréal, sur lequel sont indiquées les amplitudes des déviations de la ligne normale.

Pl. I. — Courbe décrite par la limite inférieure des neiges perpétuelles dans l'hémisphère boréal;

L'échelle des abscisses est de 1 millimètre pour 10 minutes en latitude, ou 18,520^{m};

L'échelle des ordonnées est de 1 millimètre pour 100 mètres.

Le rapport des deux échelles est de 1 à 185,2.

Tableau des hauteurs de la limite inférieure des neiges perpétuelles dans l'hémisphère boréal.

	LATITUDES extrêmes.				LATITUDES moyennes.		LIMITES des neiges perpétuelles		AMPLITUDE des dévia-tions.	HAUTEURS des cimes.	OBSERVATIONS.
	Deg.	Min.	Deg.	Min.	Deg.	Min.	observ.	calcul.			
Cordilière des Andes....	0°	"	10°	"	5°	"	4 795 m	" m	"	Chim-borazo. 6 530	La limite ne varie pas d'une cinquantaine de mètres en raison des saisons et de la position des cimes.
Cordilière du Mexique...	19	"	21	"	20	"	4 580	"	"	Nevado de Sorata. 7 696	La limite est maintenue à cette hauteur sur les Nevados de Mexico, parce qu'ils sont entourés d'un plateau élevé de 1 200 à 1 300 toises, dont la température moyenne est de 19 degrés.
Pic de Ténériffe.........	"	"	"	"	28	17′	"	3 982	"	3 710	La cime est dépouillée de neige pendant l'été.
Monts Himalaya........	30	40′	31	4′	"	"	Pente N. 5 077 Pente S. 3 800	3 796	+1,281 + 4	Pic le plus élevé (Thibet). 7 821	La différence énorme que présentent les deux versants est due au rayonnement du plateau tubétain, à la sécheresse et à la sérénité de l'air dans l'Asie centrale.
Sierra-Nevada de Grenade	"	"	"	"	37	10	"	3 331	"	3 469	La limite des neiges n'y a pas été déterminée.
Etna..................	"	"	"	"	37	30	"	3 307	"	3 300	La cime de l'Etna est un peu au-dessous de la limite calculée; d'ailleurs elle est isolée.
Caucase...............	42	"	43	"	42	30	3 216	2 946	+ 270	Elbrouz. 5 009	Le Caucase est dans une position continentale.
Apennins..............	42	"	43	"	42	30	2 902	2 946	— 44	"	Position maritime.
Pyrénées...............	42	30	43	"	42	45	2 800	2 928	— 128	Maladetta. 3 404	Position maritime.
Alpes..................	45	30	46	30	46	"	2 700	"	"	Mont-Blanc 4 810	Position intermédiaire ou normale.
Carpathes..............	"	"	"	"	49	"	2 592	2 500	+ 92	"	Position continentale.

	extrêmes.				moyennes.		Limites des neiges perpétuelles		Amplitude des déviations.	Hauteurs des cimes.	Observations.
	Deg.	Min.	Deg.	Min.	Deg.	Min.	observ.	calcul.			
Altaï (plateau de Korgon).	48°	30′	51°	"	49°	45′	2 144 m	2 450 m	—306	Belouhha ou colonnes de Katoune 3 352	Le grand abaissement de la limite des neiges dans l'Altaï paraît dû à la basse température des plaines de la Sibérie.
Folge-fonden-Field (Norw)	"	"	"	"	60	"	1 600	1 766	—166	"	Position maritime (presqu'île).
Fillefield (Norwége).....	"	"	"	"	61	"	1 700	"	"	Suletind. 1 770	Position intermédiaire ou normale, au centre des montagnes de la Norwége.
Autour du Fiord d'Urland (Norwége)...........	"	"	"	"	61	"	1 580	1 700	—120	"	Position maritime.
Entre Lyster et Justedal (Norwége).	"	"	"	"	61	24	1 624	1 672	— 48	"	Position maritime.
Montagnes du Lodals (Norwége)...............	"	"	"	"	61	43	1 655	1 649	+ 6	Lodalskaab 2 050?	Position intermédiaire et normale.
Sneehättan et le Dovre (Norwége)...........	"	"	"	"	62	15	1 630	1 612	+ 18	Sneehättan 2 295	Au centre des montagnes de la Norwége.
Islande................	"	"	"	"	65	"	940	1 477	—477	Hécla. 1 400	Position insulaire.
Sulitelma (Laponie).....	"	"	"	"	67	"	1 169	1 275	—106	1 725	L'abaissement de la limite sur cette montagne tient à la présence de très-grandes masses de neige et de glace.
Talvig (Finmark).......	"	"	"	"	70	"	1 060	"	"	"	Montagnes situées au fond d'un golfe, à l'extrémité du continent européen.
Seyland (Finmark)......	"	"	"	"	70	24	886	"	"	"	Position insulaire. L'abaissement de la limite des neiges est ici très-rapide, et a lieu par une série de sauts brusques.
Qualoe (Finmark).......	"	"	"	"	70	40	812	"	"	"	Position insulaire.
Mageroe (Finmark)......	"	"	"	"	71	13	714	"	"	354	Position insulaire.
Beeren-Eiland (île Cherry)	"	"	"	"	74	30	180	"	"	380?	Position insulaire.
Côte S.-O. du Spitzberg.	"	"	"	"	78	"	0	"	"	"	Position maritime.

RECHERCHES ÉLECTROPHYSIOLOGIQUES;

PAR M. CH. MATTEUCCI.

(Traduit des *Transactions philosophiques*, année 1846.)

QUATRIÈME MÉMOIRE.

Action physiologique du courant électrique.

Dans mon *Traité des Phénomènes électrophysiologiques des animaux*(1), page 230, j'ai décrit l'expérience suivante: « Je prépare une grenouille à la manière de » Galvani, je la coupe à l'union des deux os des cuisses, » et je la pose ainsi entre deux verres dans lesquels ses » pattes sont plongées. En introduisant les extrémités » d'une pile de 60 à 80 couples dans les deux verres, je » fais passer par la grenouille un courant qui est direct » pour un des membres et inverse pour l'autre. Après » quinze ou vingt minutes, je fais communiquer les deux » verres ensemble avec un arc métallique. On voit alors » se contracter le membre qui est parcouru par le courant » inverse. En enlevant de suite l'arc, il n'y a aucune con- » traction. »

J'avais conclu de cette expérience que l'action du courant électrique, pour affaiblir ou détruire l'excitabilité du nerf, n'était pas la même suivant sa direction, et que le courant direct agissait avec une plus grande énergie que le courant inverse. Ce fait m'a paru mériter de nouvelles recherches, et je pense que les résultats auxquels je suis parvenu pourront éclairer le sujet si difficile de l'action physiologique du courant électrique.

J'ai cru d'abord que le moment était venu de soumettre ces phénomènes à des moyens d'investigation beaucoup

(1) *Paris*, Victor Masson, 1844.

plus exacts qu'on ne l'avait pu faire jusqu'ici. Tous les physiciens qui se sont tant soit peu occupés de l'étude des contractions excitées par le courant électrique appliqué sur les nerfs d'une grenouille préparée et de l'inégalité d'action de ce courant suivant son intensité, sa direction dans les nerfs, la durée de son passage, etc., ont dû certainement s'apercevoir qu'on parvient très-difficilement à des résultats satisfaisants, si l'on doit juger à l'œil du degré de force de la contraction excitée. C'est ainsi que nos connaissances se bornent à savoir que, lorsque l'excitabilité du nerf est affaiblie, le courant direct excite la contraction dans le seul instant où il commence à passer, tandis que le courant inverse ne produit cet effet qu'au moment où il cesse de passer. En un mot, nous ne pouvons juger de ces phénomènes que par leur existence ou leur cessation. Mais dans quel rapport ces effets varient; dans quel ordre, pour l'intensité, les phénomènes de la première période d'excitabilité du nerf se changent en ceux de la seconde; quelle relation en nombre existe entre les contractions excitées et la force du courant, la durée de son passage, etc. : voici bien des questions que nous n'avons jusqu'ici jamais pu attaquer ni résoudre, n'ayant pas un appareil propre à mesurer les contractions excitées par le courant électrique.

L'appareil que j'ai employé est celui que M. Arago a présenté à l'Académie royale des Sciences dans la séance du 17 septembre 1844, et dont la construction est due au talent de M. Breguet.

L'appareil consiste principalement dans une tige solide en laiton, AB, *Pl. I, fig.* 1, fixée sur un plan de bois et dans laquelle glissent à angle droit deux pièces métalliques C, D, qui peuvent se fixer en différents points par des vis de pression. La pièce C porte la pince E′, dans laquelle on introduit et l'on serre avec trois vis les morceaux de moelle épinière de la grenouille préparée. L'autre pièce F, en forme de fourche, est disposée de manière à avoir

deux trous à ses deux extrémités, dans lesquels est introduit et se trouve réglé un fil métallique très-mince. Ce fil G se termine, d'une part, par un crochet qui est fixé à la patte de la grenouille; de l'autre, il est attaché à un fil de soie, qui s'enroule sur la petite poulie I. Sur cette même poulie est enroulé, et en sens contraire, un autre fil de soie auquel est attaché un petit poids en plomb O. L'axe de la poulie porte une espèce de double index PQ, qui a la forme d'un demi-cercle. L'axe est fixé sur deux pivots qui pourront se rapprocher plus ou moins. Un de ces pivots est au centre d'un cercle RS qui porte une division. Dans ce même pivot est introduite une longue aiguille en ivoire TV très-légère, et qui tourne avec le moins de frottement possible. Il n'est pas difficile de concevoir l'usage de cet index d'ivoire. En effet, si l'on porte cet index en contact de l'autre, qui a la forme d'un demi-cercle PQ et qui est fixé à l'axe de la poulie, il arrivera qu'en tournant cette poulie l'index d'ivoire sera aussi poussé, et il s'arrêtera au point où il est arrivé lors même que la poulie sera ramenée à sa position par le petit poids. Il faut dire que, sans cet index d'ivoire, il aurait été impossible de juger l'étendue du mouvement de la poulie produit par la contraction, à cause de sa très-courte durée. Le poids que j'ai employé a été de $0^{gr},600$; c'est assez pour que, la contraction ayant cessé, le membre revienne à sa position: un poids plus fort tiraillerait trop le nerf. Voici comment je fais passer le courant: c'est toujours une demi-grenouille qui est soumise à l'expérience, à laquelle les muscles et les os du bassin ont été enlevés. La demi-grenouille se réduit ainsi à un morceau de moelle épinière qui est serré dans la pince E', au filament nerveux, à la cuisse et à la jambe seule, ayant coupé la patte. Le crochet du fil G est introduit entre l'os et le tendon d'Achille. Enfin une aiguille d'acier doré est introduite dans les muscles de la cuisse, le plus près possible de l'insertion du nerf: à cette aiguille est soudé un fil de cuivre K très-

mince et recouvert de soie, qui est fixé à un morceau E d'ivoire. Il est clair que, pour faire passer le courant à travers le nerf, il n'y a qu'à toucher avec les pôles de la pile la tige AB dans un point quelconque, et le fil métallique K, qui est soudé à l'aiguille d'acier. La pile que j'ai employée dans toutes mes expériences a été toujours composée d'un certain nombre des éléments de Wheatstone, qui sont formés, comme on sait, d'amalgame de zinc contenu dans un cylindre de bois, qui plonge dans une solution de sulfate de cuivre où se trouve le cylindre de cuivre.

Je supprime ici un grand nombre de petits détails qui sont très-utiles pour réussir dans les expériences, mais qui se présenteront très-facilement à quiconque voudra les répéter avec un peu de soin. Ce qui est bien certain, c'est qu'il sera désormais impossible d'avancer dans l'étude de l'action physiologique du courant électrique sans employer des procédés qui donnent la mesure de cette action.

Le phénomène qui m'a occupé d'abord est celui que j'avais déjà observé, et que j'ai commencé par rappeler au commencement de ce Mémoire. J'ai bien des fois répété l'expérience en faisant varier la force du courant et la durée de son passage, et le phénomène s'est reproduit toujours de la même manière. Au commencement de l'expérience, on voit les deux membres, directs et inverses, se contracter, soit qu'on ferme, soit qu'on ouvre le courant. Après quelques minutes de passage, qui varient de dix à vingt minutes, suivant la vigueur de l'animal, et principalement suivant la force du courant, la différence dans la contraction des deux membres se manifeste; c'est-à-dire que le membre parcouru par le courant inverse est le seul qui se contracte à l'interruption du circuit, tandis que, lorsque le circuit vient à être fermé, il n'y a de contraction que pour le membre parcouru par le courant direct. La durée du passage du courant, qui est nécessaire à la production de ces phénomènes, est d'autant moindre que le courant est plus fort. En conti-

nuant encore à faire passer le courant par la même grenouille, on finit par n'avoir plus qu'une seule contraction, qui est celle qui a lieu à l'ouverture du circuit dans le membre parcouru par le courant inverse. Il faut aussi, pour la production de ce phénomène, que le passage du courant soit plus ou moins long, de vingt à quarante minutes, suivant la force du courant. J'ai vu bien des fois, avec un courant faible, se prolonger et subsister la contraction du membre traversé par le courant inverse après quatre heures de passage de ce courant. J'ai cherché d'abord si ces phènomènes se produisaient également en bornant le passage du courant aux seuls nerfs lombaires. Pour cela, je passe une lame d'étain très-mince autour de deux nerfs de la grenouille préparée de la manière déjà décrite, et je fais en sorte que cette lame d'étain s'enroule autour du nerf le plus près possible de son insertion dans la cuisse. En faisant passer le courant, j'obtiens exactement le même phénomène que j'ai déjà décrit. La seule différence que l'on observe, c'est la durée du passage du courant nécessaire pour obtenir la seule contraction du membre excité par le courant inverse à l'ouverture du circuit : cette durée est moins grande dans ce cas que dans les expériences précédentes. La différence se conçoit facilement à cause de la moindre résistance du circuit dans cette disposition, en comparaison de celle du circuit formé par la grenouille tout entière. J'ai pu facilement m'en assurer en introduisant un galvanomètre dans les deux circuits. La différence de deux courants obtenus avec la même pile est si grande, qu'on ne peut conserver le moindre doute à cet égard. Puisque donc le courant est plus fort lorsque le seul nerf est parcouru, les phénomènes correspondants aux différentes périodes d'excitabilité du nerf doivent s'obtenir dans un temps plus court.

Je crois inutile de faire remarquer que la manière d'obtenir ces phénomènes, décrite au commencement de ce Mémoire, est identique avec celle dont j'ai parlé. Et, en effet, pour faire cesser et rétablir le courant dans la gre-

nouille, on peut aussi bien retirer et replonger les pôles de la pile dans le liquide où les pattes de la grenouille plongent, que réunir les deux liquides avec un arc métallique, ou retirer cet arc. Toutefois, je crois de quelque intérêt de rapporter à ce propos une expérience dont il est bon d'être averti. Je suppose qu'on ait la grenouille préparée de la manière décrite, et soumise depuis quelque temps au passage du courant : je suppose aussi que ce passage ait été prolongé assez pour n'avoir plus la contraction que dans le seul membre traversé par le courant inverse à l'interruption du circuit. Alors, le circuit étant fermé, qu'on fasse tomber une goutte d'eau pure, d'eau salée, de sérum, de sang, de tout liquide conducteur sur les deux nerfs séparément. Rien ne se produit par le contact de la goutte de liquide sur le nerf parcouru par le courant direct, tandis que la contraction est tout de suite éveillée par le contact de la goutte liquide sur le nerf parcouru par le courant inverse. Rien n'arrive, si ce nerf est touché par une goutte d'huile ou de térébenthine. Évidemment le contact du liquide conducteur avec le nerf fait cesser le passage du courant dans le nerf même, le liquide étant meilleur conducteur que lui. Le contact d'une masse musculaire avec le nerf produit le même effet qu'un liquide conducteur. Tout cela prouve bien que la conductibilité du nerf est moindre que celle du muscle et de l'eau distillée.

J'ai encore tenté ces expériences sur la grenouille vivante. Pour cela, je l'ai préparée de manière que ses deux membres restassent réunis au dos par les seuls nerfs lombaires. Je suspends cette grenouille avec des crochets fixés à ses mandibules, et je fais passer le courant d'une patte à l'autre. J'ai répété l'expérience plusieurs fois, et j'ai toujours vu qu'après un certain temps, de vingt-cinq à quarante minutes, il n'y avait plus de contraction que dans le seul membre traversé par le courant inverse à l'ouverture du circuit. Il paraît donc que, sur l'animal vivant, il faut un temps un peu plus long que sur l'animal mort pour

produire dans le nerf, avec le courant électrique, un même effet.

Toujours est-il bien prouvé que le passage du courant électrique dans un nerf mixte modifie l'excitabilité de ce nerf d'une manière très-différente, suivant sa direction : le nerf parcouru par le courant direct perd de son excitabilité beaucoup plus rapidement que celui parcouru par le courant inverse; je dois même ajouter que nous n'avons pas jusqu'ici d'expérience qui nous prouve qu'un nerf soumis au passage du courant inverse se trouve avoir perdu de son excitabilité, plus qu'il n'aurait perdu étant abandonné à lui-même.

Je continue l'exposition des faits. Sur 10 grenouilles, qui sont soumises à l'expérience que nous avons déjà décrite bien des fois, il y en a 8, au moins, qui présentent le phénomène suivant: en ouvrant le circuit après que le courant a circulé depuis vingt-cinq ou trente minutes, on voit le seul membre traversé par le courant inverse se contracter; *mais cette contraction ne cesse pas immédiatement après que le circuit est ouvert : ce membre continue à être contracté, devient, en un mot, tétanique.* J'ai vu bien souvent cette contracture se prolonger de dix à vingt secondes. Sans attendre que la contracture ait cessé, qu'on vienne à fermer de nouveau le circuit, on verra alors dans le membre qui était roide et contracté, encore une contraction plus forte au moment où le circuit est fermé, et, tout de suite après, ce membre retombera dans l'état naturel. Il n'est pas rare de trouver des grenouilles qui présentent ces phénomènes après trois ou quatre heures d'expérience. On peut également les obtenir en agissant avec le courant sur le seul nerf, sans lui faire parcourir, dans le même temps, le muscle (1).

Il est une remarque très-importante à faire sur les phé-

(1) Cette forte et persistante contraction éveillée dans le muscle du membre excité par le courant inverse, à l'ouverture du circuit, m'a offert

nomènes que nous avons rapportés. Quand on a fait circuler le courant pendant vingt-cinq ou trente minutes dans la grenouille préparée, nous avons déjà dit bien des fois qu'il n'y a que le membre traversé par le courant inverse qui se contracte en ouvrant le circuit. On peut fermer et ouvrir plusieurs fois de suite le circuit, et il n'y aura toujours que cette seule contraction ; jamais on ne verra de contraction dans le membre traversé par le courant direct, ou dans celui traversé par le courant inverse, en fermant le circuit. Si alors on fait passer le courant pendant un certain temps, on aura, en ouvrant le circuit, la contraction persistante dont nous avons parlé. En rétablissant le circuit, *le membre tétanisé se contracte,* et puis il retombe à l'état naturel. Voilà la chose que j'ai voulu faire remarquer : on n'avait plus de contraction en fermant le circuit dans le membre traversé par le courant inverse, et cette contraction a reparu dans cette circonstance, quand le phénomène de la contraction persistante s'est développé.

Je dois ajouter ici ce qui arrive en agissant sur les nerfs parcourus depuis longtemps par un courant inverse, en faisant passer ce même courant en sens contraire, c'est-à-dire en le soumettant au courant direct. Ce cas, qui rentre naturellement dans ceux des alternatives voltianes, est facile à prévoir. La contraction subsiste, mais au moment seul où le circuit est fermé. Quant au membre qui a été parcouru par le courant direct, en le soumettant au courant inverse, il peut arriver deux cas aussi faciles à prévoir. Si le nerf a été soumis pendant longtemps au passage du courant direct, de manière à ne plus avoir de contraction quand le circuit est fermé, rien n'arrive au passage du courant inverse ; les contractions manquent en ouvrant le circuit. Si, au con-

---

une belle occasion pour voir le phénomène de la contraction induite. Le nerf de la grenouille galvanoscopique étant étendu sur les muscles de la cuisse du membre excité par le courant inverse, en ouvrant le circuit, la grenouille galvanoscopique entre en contraction et y persiste pendant tout le temps que le membre inverse reste contracté.

traire, le passage du courant direct n'a pas été trop prolongé, de manière à ne pas détruire complétement l'excitabilité du nerf, il arrive alors qu'avec le courant inverse les contractions reparaissent à l'ouverture du circuit. Nous verrons par la suite que nous sommes parvenus à démontrer, par des expériences très-exactes, *que les contractions obtenues dans ce cas augmentent dans certaines limites proportionnellement au temps du passage du courant inverse.* Nous reviendrons, par la suite, sur ces phénomènes: nous devons nous borner maintenant à conclure que le passage du courant inverse ne semble pas doué de la propriété de détruire l'excitabilité du nerf; que, dans certains cas, il est bien démontré par l'expérience que cette excitabilité est rétablie par le passage du courant inverse; et qu'au contraire, le passage du courant direct détruit facilement l'excitabilité du nerf.

J'ai voulu, en dernier lieu, m'assurer de la différence d'excitabilité du nerf due au courant électrique suivant sa direction, en employant pour l'éveiller les agents ou stimulants ordinaires, et abandonner ainsi l'électricité. Voici des expériences très-faciles à vérifier. La grenouille est préparée de la manière ordinaire et mise en expérience comme nous l'avons déjà décrit bien des fois : on fait passer le courant jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de contraction que dans le membre traversé par le courant inverse à l'ouverture du circuit ; on fait alors cesser le passage du courant, et on vient toucher séparément les deux nerfs, soit avec la potasse caustique, ou mieux encore avec un fer chaud. Le résultat est si constant que, quand même on aurait oublié la direction du courant qui a passé dans les deux nerfs, cette direction serait montrée par les résultats que je vais décrire. L'action de la potasse et du fer chaud n'agiront que sur les nerfs préalablement soumis au courant inverse pour éveiller la contraction. Les conclusions que nous avons tirées sont donc bien générales : l'excitabilité d'un nerf est modifiée par le courant électrique suivant sa di-

rection; et, quand on réfléchit que le passage du courant électrique inverse, dans un nerf d'animal tué, pendant trois ou quatre heures, produit, quand il cesse, une contraction très-violente et persistante, et que, quand cela arrive, le même nerf a acquis la propriété, qu'il avait déjà perdue, d'entrer en contraction au moment que le même courant inverse commence à passer, et qu'enfin le passage du courant direct pour un temps relativement très-court détruit entièrement l'excitabilité du nerf, on est bien amené à croire que l'action du courant sur l'excitabilité du nerf est opposée suivant sa direction. Voilà ce que j'ai voulu démontrer avec des expériences de mesure, et ce que j'espère avoir réussi à faire d'une manière satisfaisante. J'ai donc commencé à mesurer la contraction avec l'appareil fait par M. Breguet, que j'ai déjà décrit. Il était important, sans cet appareil de mesure, de déterminer et de comparer ainsi entre elles les contractions excitées par le courant direct et par l'inverse, soit au commencement, soit à la fin du courant, en tenant compte principalement de la durée du passage du courant. Dans toutes ces expériences, il ne faut jamais soumettre le même nerf aux deux courants, inverse et direct. Voici comment j'opère : je prépare une grenouille de la manière ordinaire, et, après lui avoir coupé tout le bassin, je la sépare en deux, de sorte que les deux membres restent réunis par les nerfs lombaires attachés au morceau de moelle épinière. Je serre ce morceau de moelle épinière dans la pince de l'appareil, et je puis ainsi faire passer le courant tantôt dans un nerf, tantôt dans l'autre. En faisant un très-grand nombre d'expériences, en commençant tantôt par le courant direct, tantôt par l'inverse, on arrive facilement à des nombres qui s'accordent suffisamment entre eux, autant qu'on peut l'espérer dans cette sorte de recherches. Entre une expérience et l'autre, je laisse toujours le circuit ouvert le moins de temps possible. Avec une certaine habitude, on

parvient à n'employer plus que deux secondes pour ramener l'aiguille d'ivoire à sa position. De même, je dois dire que je ne puis jamais laisser le circuit fermé pour moins de deux secondes, car c'est ce même temps qui est nécessaire pour ramener l'aiguille qui a été déplacée par la première contraction. Les nombres que je vais donner sont des degrés de la division du cadran de l'appareil. Je crois inutile de rapporter ici tous les nombres de mes expériences ; il suffit d'en citer quelques-uns pour montrer la marche des phénomènes. Voici une des expériences qui prouve l'affaiblissement d'excitabilité due au passage du courant direct. Chaque passage du courant direct a été prolongé pendant soixante secondes, et les nombres que je vais donner fournissent en degrés la mesure de la contraction obtenue à chaque instant que le circuit est fermé. Ces nombres sont 16, 12, 10, 8, 4, 2, 2, 1 degrés. Le courant inverse a été essayé ensuite sur l'autre membre. J'ai obtenu, en prolongeant le passage pendant deux secondes, une contraction de 10 degrés en ouvrant. J'ai laissé le circuit fermé soixante minutes, et j'ai obtenu encore 7 degrés en ouvrant le circuit. Jusqu'ici, ces nombres ne font que nous prouver le fait principal sur lequel nous avons déjà tant insisté, et qui est bien prouvé sans recourir à des mesures : c'est-à-dire la grande différence dans l'affaiblissement de l'excitabilité qui s'observe dans deux nerfs, l'un étant soumis au passage du courant direct, l'autre à celui du courant inverse.

Il était bien important de comparer l'excitabilité d'un nerf soumis au passage d'un courant soit inverse, soit direct, à celle d'un nerf laissé en repos pendant le même temps. Voici les résultats constants auxquels je suis parvenu : en agissant avec le courant direct, on est sûr, après quinze ou vingt minutes de passage du courant, de ne plus avoir de contraction ; au contraire, nous venons de voir qu'avec le courant inverse, même après un passage plus prolongé, la contraction qu'on obtient en ouvrant le circuit est

presque aussi grande que celle obtenue dans la même circonstance sur un nerf encore intact et après un passage de deux secondes. Voici les nombres obtenus en agissant sur un nerf laissé en repos, et ceux donnés par l'autre nerf soumis au courant inverse. J'ai soumis à l'expérience un nerf laissé en repos, et, vingt-cinq minutes après la préparation du membre, j'ai fait passer le courant inverse pour le moins de temps possible : en ouvrant, j'ai obtenu 20 degrés. Avec l'autre nerf traversé pendant vingt-cinq minutes, j'ai obtenu 18 degrés en ouvrant le circuit. Dans une autre expérience, j'ai obtenu 16 degrés avec le nerf intact, et 12 pour un passage de trente-cinq minutes. En faisant ces deux mêmes expériences avec le courant direct, je n'ai jamais obtenu de contraction sensible en ouvrant et fermant l'instant après. Il est juste de faire observer que l'affaiblissement naturel, indépendamment du passage du courant, doit être plus grand pour le nerf qui est soumis à l'expérience et toujours un peu tiraillé par le poids du membre, que pour l'autre nerf qui est laissé en repos.

Il est facile de prouver que le passage du courant inverse dans un nerf agit dans un temps fini, quoique très-court, pour produire une augmentation d'excitabilité qui, par la même raison, disparaît bientôt après la cessation du courant. Pour prouver cela, je commencerai par exposer les expériences faites pour mesurer la contraction qu'on obtient, soit en ouvrant, soit en fermant le circuit du courant inverse. Nous savons déjà en gros ce qui arrive dans ce cas. D'abord, quand le nerf est très-excitable, on a la contraction, soit en ouvrant, soit en fermant, et peu à peu celle-ci disparaît complétement. Voici des nombres obtenus en laissant le circuit fermé pendant deux secondes et ouvert pendant le même temps. D'abord, j'ai 20 degrés de contraction, soit en fermant, soit en ouvrant: après dix minutes, il n'y a plus de contraction en fermant; j'ai 12 degrés en ouvrant. Après trente minutes, les choses

étaient les mêmes. Voici encore les nombres d'une a
expérience obtenus dans les mêmes circonstances, mai
un nerf qui avait déjà perdu beaucoup de son excitabili

Contraction en fermant.	Contraction en ouvrant.
20 degrés.	20 degrés.
12	18
4	16
2	16
0	12
0	12
0	12
0	12
0	12

Lorsque le nerf est très-excitable, on peut prouver qu l'action du courant inverse est proportionnelle au temps d son passage, en faisant durer ce passage pendant un temps excessivement court. En effet, quand le nerf est doué d'une très-grande excitabilité, la contraction qu'on obtient en ouvrant le circuit inverse, qui a été fermé, soit pendant une, soit pendant vingt, soit pendant trente secondes, est toujours la même; mais il n'en est plus de même en faisant passer le courant pendant un temps plus court qu'une seconde. Malheureusement, je n'ai pas pu employer un appareil pour mesurer la durée d'un passage du courant au-dessous d'une seconde. Voici comment j'arrive à obtenir ces résultats. Au lieu d'établir le circuit en plongeant un des fils de la pile dans le mercure où se trouve l'autre extrémité, je tiens ces deux fils à la main, et je les fais passer rapidement l'un contre l'autre. Voici les nombres obtenus dans plusieurs expériences : j'ai obtenu, avec différentes grenouilles, 22, 24, 28 degrés de contraction en ouvrant le circuit inverse, et ces nombres ont été les mêmes pour des passages qui ont duré depuis une jusqu'à vingt ou trente secondes. En opérant de la manière indiquée, c'est-

re en faisant toucher rapidement un fil contre l'autre, j'ai eu, dans ces mêmes circonstances, que 4, 6, 8 degrés de contraction.

Lorsque, au lieu d'opérer sur un nerf dont l'excitabilité est très-grande, on agit sur un nerf dont l'excitabilité est très-affaiblie, on parvient facilement à prouver que la contraction produite par le courant inverse qui cesse, s'accroît dans certaines limites proportionnellement au temps du passage de ce courant. Pour avoir le nerf dans cet état d'excitabilité, on peut, ou l'abandonner à lui-même pendant longtemps, ou le soumettre au passage du courant direct, ou bien l'exciter un grand nombre de fois en le soumettant à une série de courants interrompus. Avant d'exposer ces résultats, il est nécessaire de dire ce qui arrive avec un nerf qui a été soumis longtemps au passage du courant direct ou à des actions répétées de ce courant, comparativement à un nerf laissé en repos. En effet, pour mesurer ce qui est dû à l'action du passage du courant inverse, il faut savoir auparavant ce qui arrive à ce nerf laissé en repos et sur lequel le courant direct a cessé d'agir.

Marianini avait déjà trouvé qu'une grenouille qui n'est plus capable de se contracter par le passage d'un courant, reprend cette propriété en la laissant en repos pendant cinq minutes. J'ai étudié de nouveau ces phénomènes en mesurant les contractions sur une grenouille soumise depuis quelques minutes au passage du courant direct, qui m'avait donne 20 degrés au commencement : je n'avais plus que 8 degrés en fermant et 0 degré en ouvrant. L'intervalle de temps pendant lequel le circuit restait ouvert était un peu moins que deux secondes, c'est-à-dire le moins possible pour l'expérience : de même j'ai laissé le circuit fermé le moins possible. Alors j'ai fait varier le temps pendant lequel le circuit restait ouvert. J'ai obtenu les résultats suivants : pour deux secondes de repos, j'ai 10 degrés; pour trois, 11; pour cinq, 12; pour dix, 12 degrés. Si le nerf a encore perdu davantage de son

excitabilité, l'effet du repos se prolonge plus longtemps.

Sur une grenouille dont les nerfs avaient été parcourus par le courant direct pendant trente minutes, j'ai obtenu, en ouvrant et en fermant tout de suite après, 2 degrés de contraction. En laissant deux secondes de repos, j'ai 6 degrés; avec trois, 6; avec quinze, 7; avec trente, 8 degrés. Le temps donc, toujours très-court, pendant lequel on laisse le nerf sans courant, et pendant lequel il acquiert toute l'excitabilité qu'il peut reprendre, est d'autant moins long que son excitabilité est plus grande. Je dois ajouter encore que l'augmentation d'excitabilité produite par le repos d'un nerf qui a été tourmenté par le courant direct persiste aussi pour un temps mesurable sur ce même nerf, même ayant été de nouveau soumis au courant direct. J'ai 2 degrés de contraction en fermant le circuit direct qui avait déjà été fermé pendant trente minutes. Je laisse le circuit ouvert pour quinze secondes, et en fermant j'ai 8 degrés. Alors je ferme tout de suite, et je laisse le circuit fermé pendant le moins de temps possible; j'ouvre de nouveau et je ferme tout de suite après : j'ai 6 degrés de contraction. En opérant dans les mêmes circonstances, et en faisant passer le courant direct pendant quatre secondes, j'ai 3 degrés: pendant cinq secondes, je n'ai plus que 2 degrés, comme au commencement. C'est un temps très-court de repos qui fait reprendre au nerf toute l'excitabilité possible qu'il avait perdue par le passage du courant direct : de même c'est un temps très-court du passage de ce courant qui fait perdre l'augmentation d'excitabilité produite par le repos. En général, la durée de ces actions est en raison inverse du degré d'excitabilité du nerf.

Arrivons enfin aux expériences qui prouvent incontestablement que l'excitabilité du nerf est augmentée par le passage du courant inverse, et cela dans certaines limites, proportionnellement à la durée du passage de ce courant. Je dispose une grenouille dans mon appareil, et je fais

passer le courant direct par son nerf lombaire pendant trente minutes : j'attends que toute contraction ait cessé par le passage du courant direct, et cela même après avoir laissé le nerf en repos pendant trente ou soixante secondes. Je fais alors passer le courant inverse : je n'ai presque jamais de contraction en fermant; mais, en laissant le circuit fermé plus ou moins longtemps, j'ai des contractions différentes en l'ouvrant. Voici quelques nombres : dans un cas, j'ai obtenu, après deux secondes de courant inverse, 4 degrés; après cinq, 6; après trente, 10; après cent vingt, 10 degrés. Sur une autre grenouille, qui avait été très-longtemps soumise au courant direct, j'ai obtenu, avec le courant inverse, après deux secondes de passage, 0 degré; après dix secondes, 0 degré; après soixante, 1 degré; après cent vingt, 2 degrés. Dans une autre expérience, après deux secondes de passage du courant inverse, j'ai obtenu 0 degré de contraction; après cinq, 3; après vingt, 8; après quinze, 10; après trente, 10 degrés. Dans une quatrième expérience, j'ai obtenu, après deux secondes de passage du courant inverse, 0 degré de contraction; après trois, 3; après dix, 6; après quinze, 8; après trente, 10; après soixante, 10. Dans toutes ces expériences, je laisse l'intervalle de temps le plus court possible entre un passage et l'autre du courant.

Nous avons déjà vu ce qui arrive par le passage du courant inverse, lorsque le nerf est doué d'une très-grande excitabilité : le passage du courant inverse pendant une seconde suffit pour donner au nerf toute l'excitabilité que ce nerf peut prendre. Nous avons vu qu'il faut, pour distinguer le phénomène que nous étudions sur un nerf très-excitable, faire agir le courant inverse pendant des fractions très-petites de secondes.

Nous devons rechercher maintenant si cette augmentation dans l'excitabilité du nerf, produite par le passage du courant inverse, peut persister même après la cessation de

ce courant; ou bien si cette augmentation ne peut exister que sous l'influence du courant même. Nous venons de dire, que, quand on a agi avec le courant direct pendant vingt-cinq ou trente minutes, de manière à ne plus avoir de contraction, si l'on venait à faire passer le courant inverse, on n'aurait presque jamais de contraction en fermant le circuit. Cette contraction, qui est toujours la première à disparaître, peut encore s'obtenir; mais il faut, pour cela, que le passage du courant inverse soit prolongé très-longtemps, et que le circuit ne reste ouvert que le moins de temps possible. En effet, toutes les fois que la grenouille présente le phénomène de la contraction persistante et tétanique, c'est-à-dire après un passage très-long du courant inverse, on a une contraction en fermant le circuit, et la convulsion tétanique cesse à l'instant. Il est donc prouvé par là que cette augmentation d'excitabilité produite par le passage du courant inverse persiste pendant un temps très-court quand le nerf est très-excitable, tandis que cette persistance augmente à mesure que l'excitabilité du nerf diminue, et que le passage du courant inverse se prolonge. C'est donc toujours la même loi qui se vérifie suivant le degré différent d'excitabilité du nerf.

Je tiens encore à exposer quelques autres expériences qui, quoique dirigées dans une voie différente, parviennent à nous démontrer la même conclusion. Je fais passer le courant inverse pendant un temps assez long dans le nerf de la grenouille disposé dans mon appareil; alors j'ouvre le circuit, je le laisse ouvert pendant un temps variable dans les différentes expériences; je ferme le circuit, je l'ouvre dans tous les cas, et immédiatement après, je note la contraction que j'obtiens. La circonstance qui varie dans toutes ces expériences est le repos plus ou moins long d'un nerf qui a été soumis précédemment à un passage très-long du courant inverse. Dans une expérience, j'avais 14 degrés de contraction en ouvrant le circuit inverse qui avait été

fermé pour longtemps. Je laisse le circuit ouvert pendant cinq secondes, et puis je ferme; j'ouvre immédiatement après, et je n'ai plus que 4 degrés de contraction. Je ferme de nouveau, et en ouvrant, après dix secondes de passage de courant inverse, j'ai de nouveau les 14 degrés de contraction. Dans une autre expérience, j'avais aussi 14 degrés en ouvrant le circuit inverse qui avait été fermé pour cent vingt secondes. J'ouvre, et après deux secondes je ferme, et j'ouvre tout de suite après: je n'ai plus que dix degrés. En fermant alors de nouveau, j'ai après soixante secondes de passage 14 degrés de contraction comme au commencement. J'ouvre alors et je laisse le nerf en repos pendant soixante secondes : je ferme et j'ouvre tout de suite après et je n'ai que 8 degrés. Dans une autre expérience, le nerf ayant été soumis au passage du courant inverse pendant soixante secondes, j'ai obtenu 18 degrés de contraction en ouvrant. Alors je laisse le nerf cinq secondes en repos, je ferme et j'ouvre tout de suite, et j'ai 12 degrés. En laissant vingt-cinq secondes de repos, j'ai 8 degrés. Enfin, en laissant le circuit inverse fermé pendant cinq secondes, j'ai de nouveau, en ouvrant le circuit, 18 degrés comme au commencement. Il est donc aussi prouvé, comme par toutes les autres expériences que nous avons déjà rapportées, que l'augmentation d'excitabilité produite par le passage du courant inverse persiste plus ou moins longtemps quand le courant a cessé, suivant l'excitabilité primitive du nerf; si l'excitabilité du nerf est très-grande, l'augmentation d'excitabilité produite par le passage du courant inverse cesse immédiatement ou presque immédiatement après l'interruption du circuit, tandis qu'elle persiste davantage si l'excitabilité du nerf est déjà affaiblie.

Jusqu'ici nous n'avons étudié l'action du courant inverse que sur les nerfs mixtes de la grenouille préparée, de sorte que l'augmentation d'excitabilité produite par le passage du courant inverse doit être nécessairement contrariée par l'affaiblissement de cette excitabilité après la mort. Il y

avait encore à étudier l'action du courant inverse sur le nerf d'un animal vivant. Dans mon *Traité des Phénomènes électrophysiologiques des animaux,* pages 200 et suivantes, j'ai déjà décrit des expériences de ce genre, que j'ai répétées de nouveau. Quand on fait passer le courant d'une pile, soit direct, soit inverse, sur le nerf sciatique d'un lapin vivant, on obtient toujours des contractions très-violentes dans les membres inférieurs et dans tout le tronc : l'animal crie et s'agite. Ces phénomènes se présentent également avec le courant direct et avec l'inverse, soit au commencement, soit à la fin ; mais bientôt une différence apparaît si le circuit reste fermé. Pour le courant direct, la contraction en ouvrant manque bientôt, et il n'y a plus que celle de la jambe quand ce circuit est fermé. Avec le courant inverse, les signes de la douleur persistent quand le circuit est fermé, de même que la contraction de la jambe quand le circuit est ouvert. L'expérience peut se continuer pendant plusieurs heures avec les mêmes résultats.

J'exposerai enfin les expériences faites pour comparer entre elles les contractions obtenues par le courant direct et inverse au commencement de leur action. Je fais ces expériences en coupant par moitié la grenouille préparée de la manière déjà décrite, et en agissant sur un des nerfs avec le courant inverse, et sur le nerf de l'autre demi-grenouille avec le courant direct. Les expériences ont été répétées un grand nombre de fois en employant d'abord le courant direct sur la demi-grenouille, et ensuite l'inverse sur l'autre, ou *vice versâ.* Voici les nombres obtenus :

Nombre des expériences.	Contraction à l'introduction du courant direct.	Contraction à l'introduction du courant inverse.
1	16°	8°
2	16	4
3	14	6
4	18	12
5	16	12
6	24	8
7	20	16
8	8	4

Quoique la correspondance entre les nombres des deux colonnes, dans différentes expériences, soit loin d'être constante, il n'est pas moins prouvé d'une manière très-évidente que la contraction obtenue par le commencement du courant direct sur un nerf mixte et qui n'a pas encore été tourmenté par le courant, est toujours plus forte que celle qui est excitée par l'introduction de ce courant inverse. En employant la décharge de la bouteille pour exciter la contraction, on parvient au même résultat; c'est-à-dire qu'on trouve qu'une telle décharge est assez forte pour exciter la contraction si elle est directe, tandis qu'elle ne la donne pas étant inverse.

En faisant les expériences que j'ai rapportées dans le tableau précédent, j'ai voulu aussi noter les contractions qu'on obtenait en ouvrant le circuit du courant inverse. La contraction ainsi obtenue n'est jamais plus forte que celle qui est donnée par le premier passage du courant direct: les deux contractions sont, en général, les mêmes si le nerf est très-excitable, tout en laissant le circuit inverse fermé pendant un temps très-court. Quand l'excitabilité du nerf est très-affaiblie, il faut que le passage du courant inverse se prolonge pour avoir, en ouvrant le circuit inverse, la même contraction que l'on a par l'introduction du courant direct.

Je dois maintenant résumer en quelques conclusions générales les résultats de toutes les expériences que j'ai rapportées.

1°. Le passage du courant électrique dans un nerf mixte fait varier l'excitabilité de ce nerf d'une manière très-différente, suivant la direction de ce courant dans le nerf. Cette excitabilité est affaiblie et détruite, et cela plus ou moins rapidement, selon l'intensité du courant, lorsqu'il parcourt le nerf du centre à la périphérie (courant direct); au contraire, cette excitabilité est conservée et augmentée par le passage du même courant dans une direction con-

traire, c'est-à-dire de la périphérie vers le centre (courant inverse).

2°. Ces variations dans l'excitabilité du nerf produites par le passage du courant tendent à se détruire plus ou moins rapidement après la cessation de ce courant. Si le nerf est pris sur l'animal vivant ou très-récemment tué, de sorte que son excitabilité soit très-grande, ces variations ne persistent que pendant le passage même du courant; tandis qu'elles durent plus ou moins longuement, de une, à dix et à quinze minutes, si le nerf a déjà perdu de son excitabilité.

3°. Avec le même courant agissant sur un nerf mixte, la contraction qu'on obtient au moment où il est introduit est très-différente suivant sa direction: le courant direct excite une contraction toujours plus forte que celle due au courant inverse.

Dans un autre Mémoire qui fera suite à celui-ci, je me propose d'étudier autant que possible la cause de ces différences dans l'action du courant suivant sa direction dans un nerf; les conclusions que l'on vient de lire suffiront, je l'espère, pour donner de l'action physiologique du courant une théorie beaucoup plus simple que celle que nous avons maintenant, si toutefois nous en avons une.

Tout le monde sait qu'on a une étincelle au moment où le circuit d'une pile est fermé, et qu'on l'obtient de nouveau en ouvrant ce circuit. On sait aussi que l'étincelle qu'on obtient en ouvrant le circuit augmente si le circuit se compose d'une spirale électromagnétique avec son cylindre de fer doux. Rappelons encore ici qu'on n'a aucun signe du passage du courant une fois que le circuit a été fermé: il faut, pour avoir la contraction, ouvrir ou fermer de nouveau le circuit. Il est donc bien naturel et conforme à l'expérience d'admettre que la contraction musculaire est excitée, dans tous les cas, par l'étincelle électrique. Ce qui a pu, peut-être, empêcher d'admettre cette

idée, c'est que la grenouille se contracte avec des courants très-faibles. Il est très-facile de faire cesser cette difficulté. En effet, j'aurais pu même me dispenser de faire de nouvelles expériences sur ce sujet, pouvant me borner à rappeler les anciens travaux de Volta. Aussitôt après la première découverte de Galvani, Volta commença par étudier l'action de la décharge de la bouteille sur les nerfs des grenouilles et d'autres animaux, et c'est dans son premier Mémoire sur l'électricité animale qu'il déclare que la grenouille préparée est l'*électromètre le plus sensible*, sans aucune comparaison avec les électromètres *les plus sensibles que nous possédions*. Dans une de ses expériences, il trouva que la charge qui était toujours capable d'éveiller les contractions *ne pouvait s'évaluer* au $\frac{5}{100}$ de degré de son électromètre à paille. Du reste, il est très-facile de vérifier les résultats de Volta. Je prends une très-petite bouteille de Leyde, qui a 30 centimètres carrés de surface armée, et, après l'avoir chargée à saturation, je la décharge quatre fois de suite avec un arc métallique, de sorte à n'avoir plus d'étincelle sensible. De même, je n'ai plus de signe à l'électroscope à pile sèche. Alors je mets à cheval entre les deux boules de l'excitateur universel une grenouille préparée. En faisant communiquer avec ces deux boules les deux armatures de la bouteille, j'obtiens des contractions très-fortes dans la grenouille. En opérant toujours de la même manière, et en déchargeant successivement la même bouteille à travers la grenouille, je n'obtiens jamais moins de douze contractions, et je suis arrivé, dans quelques cas, jusqu'à vingt. Le premier fait qui frappe en faisant ces expériences est celui que Volta même ne manquait pas d'observer. « La décharge la plus petite dirigée, dit Volta, du nerf au muscle, et qui excite encore la contraction, est le quart et même le sixième de celle qui serait nécessaire pour obtenir la contraction, si elle était dirigée du muscle au nerf. » C'est là le même fait que nous avons pu mesurer en agissant avec le

courant électrique. Pour répéter l'expérience de Volta plus facilement et d'une manière aussi plus concluante, je n'ai voulu agir avec la décharge que sur le seul nerf, et voici comment j'opérais. La grenouille est préparée de la manière ordinaire, coupée au bassin et étendue sur un plan isolant; les deux extrémités de l'excitateur universel sont disposées de manière que la décharge doit traverser uniquement les deux nerfs et les morceaux de moelle épinière. Il y a ainsi un nerf qui est parcouru par la décharge directe, tandis que l'autre est parcouru par la décharge inverse. J'ai toujours opéré avec la même bouteille et après l'avoir déchargée avec l'arc métallique. On voit toujours, après les premières contractions qui sont excitées également dans les deux membres, ne plus subsister que la contraction du membre dont le nerf est parcouru par la décharge directe. On obtient également ces résultats en agissant sur des nerfs qui n'ont encore été traversés par aucune décharge. On parvient facilement à cela en déchargeant la bouteille plusieurs fois à travers d'autres grenouilles avant d'agir sur celles qu'on laisse exprès sans décharge. On arrive facilement, après quelques tâtonnements, à ne voir se contracter que le seul membre dont le nerf est parcouru par la décharge directe.

On peut donc conclure que l'action de l'électricité sur les nerfs mixtes d'un animal vivant ou récemment tué se réduit aux deux faits suivants:

1°. La décharge électrique qui traverse un nerf excite la contraction musculaire, mais cette contraction est beaucoup plus forte pour la décharge directe que pour l'inverse;

2°. Le courant électrique circulant dans un nerf d'un animal vivant ou récemment tué fait varier l'excitabilité de ce nerf; si le courant est direct, l'excitabilité est diminuée et détruite, tandis que cette excitabilité est conservée et augmentée par le passage du courant inverse.

Il est inutile de faire observer que ces derniers phéno-

mènes ne peuvent se vérifier dans l'animal tué, que dans les limites portées nécessairement par la cessation des conditions vitales propres à la conservation des propriétés du nerf. Je ferai observer encore que je n'ai pas voulu m'occuper, dans ce Mémoire, des sensations éveillées par le passage de l'électricité dans le nerf.

Je n'ai plus, pour achever ce Mémoire, qu'à montrer comment on parvient, en se fondant sur les deux principes cités et immédiatement déduits de l'expérience, à grouper tous les différents phénomènes produits par le passage du courant électrique dans le nerf. C'est ainsi, j'espère, que je pourrai justifier la prétention énoncée de donner une théorie de l'action physiologique du courant. C'est de cette manière que s'accomplit la marche des sciences physiques, en déduisant l'explication du plus grand nombre possible de faits par le moindre nombre possible de faits élémentaires. Je n'entends pas pour cela que les deux principes sur lesquels je m'appuie, et qui sont immédiatement déduits de l'expérience, soient les faits les plus simples, les plus élémentaires dans un champ si vaste et si obscur, tel que celui des relations entre les phénomènes électriques et les nerveux; mais ce qui est certain, c'est qu'un grand nombre de faits électrophysiologiques, qui existaient sans aucune liaison mutuelle, se trouvent maintenant ramenés sous la dépendance de deux faits. Voici comment: un nerf mixte soumis au passage du courant électrique présente des phénomènes différents, suivant son degré d'excitabilité. L'électricité agit d'abord sur les nerfs d'une manière générale, analogue à celle de tous les corps stimulants. Dans la première période d'excitabilité, il est naturel que la contraction ait lieu également, quelle que soit la direction du courant dans le nerf. En ouvrant et en fermant le circuit, la décharge électrique, qui serait accompagnée d'une étincelle si la pile était assez forte, a toujours lieu, quelle que soit la direction du courant. Par conséquent, la contraction doit y être

dans tous les cas. Lorsque l'excitabilité du nerf vient à diminuer, ou par le passage du courant et suivant la loi que nous avons trouvée, ou naturellement, les effets de la décharge électrique ne peuvent plus être les mêmes. Quand le courant direct a passé pendant un certain temps, il n'y aura plus de contraction par la décharge qui accompagne l'ouverture du circuit. A mesure que l'excitabilité s'affaiblit naturellement dans le nerf, on verra de même disparaître la contraction qui est due à la décharge qui arrive quand on ferme le circuit inverse. Par l'augmentation d'excitabilité produite dans le nerf par le passage du courant inverse, on verra persister la contraction par la décharge qui accompagne l'ouverture du circuit inverse. Avec la même simplicité, on peut entendre les alternatives voltianes. Un nerf qui a perdu son excitabilité par le passage du courant direct regagne cette excitabilité par l'action du courant inverse, et c'est ainsi qu'on doit trouver la contraction en ouvrant le circuit inverse, quand on n'avait plus de contraction en fermant le circuit direct. Suivant l'état du nerf, l'augmentation d'excitabilité persiste ou cesse immédiatement après le passage du courant inverse. Si le second cas arrive, il n'y a jamais de contraction qu'en ouvrant le circuit inverse; tandis que, dans le premier, on peut avoir aussi la contraction en fermant le circuit inverse. Toujours est-il que, de ces deux contractions, la plus forte sera toujours celle qui accompagne l'ouverture du circuit inverse. Il est presque inutile de dire que, si le nerf a été parcouru auparavant par le courant inverse, quand on vient à l'assujettir au passage du courant direct, on doit avoir, dans ce second cas, une contraction plus forte que celle obtenue précédemment en ouvrant le circuit. L'expérience a bien prouvé l'effet inégal de la même décharge dans un nerf suivant sa direction. Volta et Marianini ont étudié les alternatives voltianes, en faisant passer le courant dans le même temps dans les masses musculaires et dans les nerfs, mais sans

agir séparément sur un nerf avec le courant direct, et sur l'autre avec le courant inverse. De sorte que, pour se rendre compte des résultats dans cette manière d'opérer, il faut voir dans la même masse musculaire des filaments nerveux parcourus par le courant direct, et d'autres parcourus par le courant inverse. En partant de ce principe, il est facile de ramener à l'explication même que nous avons déjà donnée des alternatives voltianes, obtenues en agissant sur les seuls filets nerveux, les belles expériences de Volta et Marianini.

NOTE SUR UN NOUVEL HYGROMÈTRE;

PAR M. G.-A. MAJOCCHI.

(Extrait des *Annali di Fisica, Chimica*, etc., de Milan ; tome I, 1841.)

(COMMUNIQUÉ PAR L'AUTEUR.)

A l'occasion de la première réunion des savants italiens à Pise, dans le mois d'octobre de 1839, je lus à la section de Physique, Chimie et Mathématique un Mémoire sur un nouvel appareil servant à mesurer l'humidité de l'air. Cependant, comme l'ouvrier à cette époque n'avait pas encore achevé la construction de mon instrument, je n'ai pu présenter que le dessin, et il a fallu me borner, pour ainsi dire, à un projet, dans la vue de profiter, pour l'améliorer, de toutes les observations et discussions qu'il n'aurait pas manqué d'attirer. Je ne me trompai pas : quelques-uns de mes collègues qui étaient présents ne laissèrent pas de me faire remarquer qu'il était susceptible de quelque perfectionnement pour qu'il pût mieux servir à sa destination. Leurs observations ne me furent pas inutiles : je présente ici

maintenant la description et la théorie du nouvel instrument, et je me réserve de faire connaître, dans un autre écrit, quelques observations et quelques expériences de comparaison avec d'autres hygromètres.

Avec le nouvel appareil que je propose, on détermine la tension de la vapeur qui manque pour que la tension actuelle parvienne au maximum, à la température à laquelle se trouve l'air; et, d'après cette connaissance, on peut juger de la tension de la vapeur préexistante dans l'air au moment de l'expérience. En autres termes, l'instrument sert à déterminer ce qui manque à la tension de la vapeur préexistante dans l'air pour qu'elle parvienne au maximum. C'est pourquoi je l'appellerai *hygromètre à tension*.

La *fig.* 1, *Pl. I,* représente l'hygromètre à tension, qui se compose essentiellement de deux tubes de cristal AB, *ab*, d'un diamètre différent, pouvus à l'extrémité inférieure de viroles et de robinets de fer, qui communiquent entre eux par le moyen d'un petit canal A*a* du même métal. Le tube principal AB est muni, vers l'extrémité supérieure, d'une virole de laiton avec un robinet, sur laquelle il y a un tube T du même métal également pourvu d'un robinet. Un système de deux anneaux de laiton, dont chacun entoure un des deux tubes de verre AB, *ab*, est soutenu par un bras C attaché à un engin que l'on meut moyennant le pignon S, dans une des petites colonnes qui supportent tout l'appareil. Au système susdit, on a attaché une petite plaque divisée en millimètres et un vernier N, que l'on fait monter et descendre sur la même plaque par le moyen du pignon R. On voit facilement toutes les autres parties de l'instrument en observant la figure.

Lorsque l'on veut déterminer avec cet hygromètre l'état d'humidité de l'air d'une localité, on en remplit le tube principal AB; pour cela, il faut d'abord chasser l'air qui s'y trouve naturellement. On ôte, en conséquence, le tube de laiton T, on ouvre le robinet F et l'on verse dans la capa-

cité AB le mercure, que l'on gardait pour l'observation dans la cuvette V, qui en contient une assez grande quantité pour la remplir entièrement de ce liquide. Après cela, on transporte l'appareil dans le lieu dont on veut examiner l'humidité de l'air, et l'on ouvre les robinets *d*, D. Le mercure se place dans les deux tubes AB, *ab*, au même niveau, et tombe, entraîné par son poids, dans la cuvette V, que l'on a remise au-dessous de la virole du tube principal AB. Tandis que le mercure tombe dans le vase inférieur V, l'air du lieu entre par le trou du robinet F appliqué à la virole B. On ferme le robinet D pour arrêter la sortie ultérieure du mercure, lorsque ce liquide est descendu dans les deux tubes AB, *ab*, à un niveau peu supérieur à la virole A, *a*. On remet à sa place le tube de laiton T, et l'on ferme aussi le robinet F; par là, l'air que l'on veut soumettre à l'observation demeure isolé dans la capacité AB. Que l'on baisse, en faisant tourner le pignon S, le système des deux anneaux, de manière que leur extrémité inférieure aille se placer au niveau du mercure dans les deux tubes. Dans le tube de laiton T, on a introduit quelques gouttes d'eau, qui y restent renfermées par le moyen du robinet G. Dès qu'on a disposé l'appareil de cette manière, on ouvre le robinet F, et alors une portion de l'eau entraînée par son poids tombe dans la capacité AB, sur la surface du mercure, qui en occupe le fond. Ce robinet fermé, l'eau passe en vapeur et sature l'air contenu dans la susdite capacité, en en augmentant la tension. Par suite de cela, le mercure est poussé dans le petit tube *ab*, où il s'élève au-dessus du niveau du mercure contenu en AB. L'ascension du mercure parvient bientôt à son maximum, ce dont on s'aperçoit en le voyant stationnaire, malgré quelques parcelles d'eau que l'on découvre encore dans le tube principal. Alors on fait couler le vernier N, moyennant le pignon R, jusqu'à ce que son extrémité inférieure se trouve au niveau du mercure, qui existe dans le petit

tube *ab*. Il est clair que la division, marquée par le vernier, mesurera la tension de la vapeur qui s'est répandue dans l'espace AB pour le saturer, laquelle n'est que le complément de celle de la vapeur préexistante dans l'air pour qu'elle parvienne à son maximum.

Pour avoir maintenant la tension x des vapeurs préexistantes dans l'air, on n'a qu'à soustraire la tension trouvée du maximum, dont à saturation serait capable l'espace à la température T. En effet, que l'on appelle a la pression actuelle atmosphérique marquée par le baromètre en millimètres; il est clair que $a - x$ exprimera l'élasticité seulement de l'air dans cet état. La densité de cet air sera à celle de l'air sec, pris à la même température T et à la pression moyenne $P = 760$ millimètres, comme la force élastique $a - x$ est à celle P de l'air privé de vapeurs. De manière que, t exprimant la densité de cet air, celle de l'air mêlé avec les vapeurs sera donnée par la proportion

$$P : a - x :: t : \frac{a - x}{P}.$$

L'air, mêlé avec les vapeurs préexistantes, introduit dans la capacité de l'instrument, se satura avec de nouvelles vapeurs, et occasionna de la sorte un accroissement de tension q. Ainsi, la tension du mélange à saturation est exprimée par $a + q$, tandis que celle des seules vapeurs sera p, et l'on pourra l'obtenir au moyen des tables ou de l'équation connue. L'élasticité de l'air seul épars dans cet espace après avoir été saturé de vapeurs, aura l'expression $a + q - p$, et sa densité par rapport à l'air sec, pris à la même température et sous la même pression P, résulte de la proportion $P : a + q - p :: 1 : \frac{a + q - p}{P}$.

La dernière densité cependant serait la véritable dans la supposition que l'espace, qui renferme ce fluide, demeurât le même avant et après la saturation. Mais cela n'arrive

pas, parce que le volume du gaz a augmenté. Supposant que le rapport des diamètres des deux tubes soit r, on exprimera l'abaissement du mercure dans le tube principal par rq. Ainsi, si l'espace, avant la saturation, avait la hauteur m, celle-ci deviendra ensuite $m + rq$, et leurs volumes seront dans le rapport de $m : m + rq$; ou bien, si l'on représente avec t le volume avant la saturation, celui qui résultera après, sera $m + rq$. Donc, si la densité sous le volume t est exprimée par $\frac{a+q-p}{p}$, celle qui répond au volume $\frac{m+rq}{m}$ du même air sera exprimée par

$$\frac{(a+q-p)m}{p(m+rq)}.$$

Dans les deux cas donc, le même air, avant la saturation, a la densité $\frac{a-x}{p}$ et le volume m, et, après la saturation, a la densité $\frac{(a+q-p)m}{p(m+rq)}$ et le volume $m+rq$. Maintenant, en multipliant l'épaisseur par son volume, on aura deux expressions du poids du même air renfermé dans notre hygromètre dans les deux circonstances susdites, et, par conséquent, l'équation

$$\frac{(a-x)m}{p} = \frac{(a+q-p)(m+rq)m}{P(m+rq)},$$

d'où résulte

$$x = p - q;$$

c'est-à-dire, comme on avait avancé, que la tension des vapeurs préexistantes dans l'air est égale au maximum dont l'espace est capable à la température actuelle de l'atmosphère, maximum que l'on trouve, dans les Tables, diminué de la tension des vapeurs ajoutées ensuite, et que l'on a obtenue au moyen du nouvel instrument.

Que la température T de l'air, par exemple, dont on

cherche l'état d'humidité, soit de 20 degrés du thermomètre centésimal, on trouvera dans les Tables $p = 19^{mm},450$; ce qui signifie que, à cette température, il pourrait contenir une quantité de vapeurs, capable de tenir en équilibre, par sa tension, une colonne de mercure de $19^{m},450$. Si, par la saturation, l'instrument a donné $q = 3^{mm},5$, on aura $x = 15^{mm},950$.

Pour se faire une idée claire de l'humidité absolue et relative dont nous avons parlé ci-devant, il sera fort avantageux d'exprimer la tension des vapeurs aqueuses actuelles en fraction de celle qui répond à son état de saturation à la température donnée. Ainsi, dans l'exemple que nous avons rapporté, l'humidité relative serait $\frac{15,95}{19,45} = 0,82$, c'est-à-dire que l'air, en ce cas, contient environ $\frac{4}{5}$ des vapeurs qu'il peut recevoir à 20 degrés du thermomètre centésimal.

Nous avons donné ici la description du nouvel appareil hygrométrique, et nous avons exposé les principes qui doivent nous guider dans sa construction; dans un autre écrit, nous présenterons quelques résultats que l'on a obtenus au moyen de cet instrument. C'est alors que nous en ferons mieux connaître l'usage, et que nous ferons remarquer les circonstances qui pourraient amener à de faux résultats, afin qu'on les évite ou qu'elles puissent nous suggérer les corrections nécessaires.

OBSERVATIONS de M. REGNAULT sur la Note précédente.

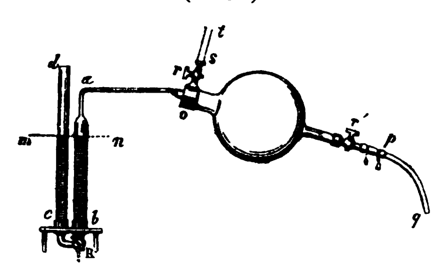
Le Mémoire de M. Majocchi, sur un nouvel appareil destiné à mesurer la quantité d'humidité qui existe dans l'air, ne m'était pas connu à l'époque où j'ai publié mes *Études sur l'Hygrométrie* (*Annales de Chimie et de Phy-*

sique, 3e série, tome XV, page 129). J'avais moi-même pensé à un procédé semblable, mais il m'avait paru qu'il ne pouvait donner aucun résultat exact, et cela par plusieurs considérations, dont une des plus importantes est la suivante :

Le verre est une substance très-hygrométrique : si l'on introduit dans un vase de verre, dont les parois sont complétement sèches, de l'air très-chargé d'humidité, les parois du verre condensent immédiatement une certaine quantité de cette humidité jusqu'à ce que les affinités hygroscopiques du verre et de l'air se trouvent en équilibre; si, au contraire, les parois du verre sont humides et que l'air soit loin de son état de saturation, l'air enlèvera de la vapeur d'eau aux parois, et son état initial d'humidité sera changé.

L'appareil de M. Majocchi ne diffère pas essentiellement de celui proposé par M. Gay-Lussac, pour mesurer la tension des vapeurs dans l'air, et que l'on trouve dans tous nos cabinets de physique (*Physique* de Pouillet, 4e édit., tome I, page 332, *Pl. IX, fig.* 208). Cet appareil présente un inconvénient grave comme appareil hygrométrique : comme il possède une masse très-considérable, surtout lorsqu'il est rempli de mercure, il se met difficilement en équilibre de température avec l'air ambiant, et l'on n'a aucun moyen de connaître exactement la température de l'air dans les moments où l'on fait les observations.

L'appareil que je me proposais d'employer dans mes expériences me paraît présenter quelques avantages sur celui de M. Majocchi.



Le ballon a 800 centimètres cubes environ de capacité; ses parois sont très-minces. L'une des tubulures du ballon est mastiquée dans la pièce *o*, à robinet *r*; l'autre tubulure porte également un robinet *r'*, et se met en communication, au moyen d'un tube *pq*, avec un soufflet aspirant. Au-dessus du robinet *r* se trouve mastiqué un tube de verre divisé *st*.

Les tubes *ab*, *cd* sont remplis de mercure jusqu'au repère *mn* tracé sur le tube *ab*, qui doit correspondre au zéro d'une règle divisée appliquée le long des tubes. Les deux robinets du ballon étant ouverts, le mercure se maintient au même niveau dans les deux tubes. On fait jouer le soufflet aspirant, l'air extérieur pénètre par le robinet R et traverse le ballon; il s'établit ainsi un équilibre hygroscopique entre l'air et les parois du vase. On ferme les deux robinets *r* et *r'* et l'on observe la température d'un thermomètre placé à côté de la boule.

On verse un peu d'eau dans le tube *st*; en ouvrant le robinet *s*, et le fermant ensuite, une goutte d'eau tombe dans le ballon, et l'on connaît le volume de cette goutte par l'abaissement de l'eau dans le petit tube gradué. Lorsque l'air est saturé de vapeur, on ramène le niveau du mercure au repère *mn*, en versant du mercure dans le tube *bc*, et l'on mesure la différence de niveau des deux colonnes.

Cette manière d'opérer présente plusieurs avantages sur celle de M. Majocchi : elle évite l'emploi d'une grande quantité de mercure; le ballon, présentant peu de masse,

se met promptement en équilibre de température avec l'air ambiant; et, en faisant passer à travers le ballon de grandes masses d'air semblable à celui dont l'état hygrométrique doit être déterminé, on établit l'équilibre entre les affinités hygrométriques de l'air et du verre. Mais il reste toujours un inconvénient qui tient à ce qu'il faut un temps assez long pour que l'air, renfermé dans un espace un peu considérable, se sature d'humidité, au moyen d'une goutte d'eau qui coule le long des parois du vase; et, pendant ce temps, la température peut changer d'une manière sensible.

RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS MELLONIQUES;

PAR MM. AUG. LAURENT et CH. GERHARDT.

(Présenté à l'Académie des Sciences, le 16 mars 1846.)

L'étude comparative des métamorphoses qu'éprouvent les substances organiques, de la part des agents de la chimie, nous a suggéré dernièrement quelques idées nouvelles sur l'équivalent chimique de ces substances, ainsi que sur certains rapports qui existent entre les équivalents des éléments dont elles se composent.

Nous avons été ainsi conduits à poser en principe que, dans une notation régulière et précise, correspondant à 4 volumes de vapeur :

1°. L'équivalent de toute substance oxygénée donne un nombre pair pour l'oxygène et ses remplaçants (soufre, sélénium, tellure);

2°. L'équivalent de toute substance non azotée donne un nombre divisible par 4, pour la somme de l'hydrogène (6,25) et de ses remplaçants (corps halogènes et métaux);

3°. L'équivalent de toute substance azotée (phosphorée, arséniée) donne un nombre également divisible par 4,

pour la somme de l'hydrogène et de l'azote, ou de leurs remplaçants;

4°. L'équivalent de toute substance carbonée renferme toujours un nombre pair d'équivalents de carbone (ou divisible par 4 avec $C = 37,5$).

Dans une notation, qui correspond à 2 volumes, les valeurs précédentes sont à diviser par 2; à cause de la simplicité des formules, nous donnons la préférence à cette seconde notation.

De quelque manière d'ailleurs qu'on représente les composés organiques, qu'on les écrive par 2 ou par 4 volumes, nos quatre propositions nous semblent avoir de l'importance, en ce qu'elles permettent d'établir un contrôle rigoureux entre les analyses et les formules des composés organiques.

Dès leur émission, ces propositions se sont trouvées appuyées par la composition de tous les corps bien étudiés; il n'y avait guère qu'un petit nombre de substances mal connues, mal analysées, dont la composition ne s'accordât pas avec ces vues; encore beaucoup de semblables exceptions ont-elles disparu depuis qu'on a repris avec soin les analyses de quelques-unes de ces substances.

Jusqu'à présent nous avons été seuls à soutenir notre opinion, non pas qu'on l'ait combattue avec les armes de l'expérience; nous le disons hautement, aucun chimiste n'a encore constaté un seul fait bien avéré qui fût contraire aux propositions précédentes; mais on a trouvé plus commode de rejeter nos idées sans les éprouver par la moindre expérience, et, au lieu d'une argumentation scientifique, un chimiste étranger vient de nous opposer les récriminations les plus violentes.

Nous venons aujourd'hui en appeler au jugement de l'Académie; les nouvelles expériences que nous allons lui soumettre lui permettront de décider entre M. Liebig et nous.

La question qui s'agite entre nous se réduit à ceci : ou nos quatre propositions ne sont pas vraies, ou les expériences de M. Liebig sur le mellon et ses dérivés sont fausses.

Il est à remarquer que les recherches de M. Liebig sur le mellon forment un des principaux appuis de la théorie que ce chimiste enseigne à Giessen; l'histoire du mellon est calquée sur le célèbre travail de M. Gay-Lussac sur le cyanogène. Comme ce gaz, le mellon est, suivant M. Liebig, un radical composé de carbone et d'azote, capable de s'unir à l'hydrogène, aux métaux, à l'oxygène, de manière à former des combinaisons qui ont leurs analogues dans la série cyanique (*voir* son *Traité de Chimie*).

Lors de notre dernière communication, nous n'avions pas encore repris tout le travail de M. Liebig; nous n'avions modifié qu'une partie de sa théorie, et l'autorité dont jouit le nom de M. Liebig nous avait paru garantir l'exactitude des autres résultats.

Aujourd'hui, nous avons le regret d'annoncer à l'Académie que cette confiance nous a entièrement trompés; ce n'est pas une partie seulement du travail de M. Liebig qui est fausse, mais toute l'histoire du mellon, toutes ses transformations, toutes ses réactions. Bien plus, nous sommes en mesure de prouver que ce prétendu analogue du cyanogène n'existe pas; car, au lieu de ne renfermer que du carbone et de l'azote, il contient en outre

un et un et demi pour cent d'hydrogène,

dont la présence a échappé à l'attention de M. Liebig. Ainsi s'écroule toute la base de sa théorie.

Mais n'anticipons pas sur les faits, et présentons-les dans leur ordre naturel.

I. — Composition du mellon.

Dans la distillation sèche du corps jaune, appelé improprement *sulfure de cyanogène*, et plus tard *sulfocyanogène*, on obtient un résidu jaune-grisâtre qui constitue le mellon.

Le même produit se forme, selon M. Liebig, par l'action de la chaleur sur le mélam, l'amméline et l'ammélide.

M. Liebig l'a vu aussi se former dans l'action de la chaleur sur la cyanamide chlorée.

Selon M. Bineau, il se produit dans la distillation sèche, des combinaisons de l'ammoniaque avec les chlorures et les bromures de cyanogène.

Enfin, M. Voelckel l'a obtenu en soumettant l'acide persulfocyanhydrique à l'action de la chaleur.

Lorsqu'on emploie des corps sulfurés pour préparer le mellon, il est difficile de se le procurer entièrement pur, en quantité un peu notable, attendu que l'expulsion des dernières traces de soufre nécessite l'application d'une très-forte chaleur, ce qui fait perdre beaucoup de matière; nous l'avons obtenu très-pur, en calcinant la cyanamide chlorée, tant qu'elle dégage de l'acide chlorhydrique et du sel ammoniac. Un autre procédé consiste à calciner l'ammélide ou l'amméline jusqu'à ce qu'il ne passe plus ni ammoniaque ni vapeurs cyaniques. Le produit *maintenu au rouge* pendant quelque temps, dans un creuset de platine, donne toujours à l'analyse au moins 14 pour 100 d'eau.

Voici nos résultats analytiques :

I. $0^{gr},300$ de mellon obtenu par la cyanamide chlorée, et chauffé pendant assez longtemps dans un creuset de platine, ont donné 0,396 d'acide carbonique et 0,048 d'eau.

II. $0^{gr},332$ de mellon obtenu par la calcination de l'amméline ont donné 0,432 d'acide carbonique et 0,050 d'eau.

III. $0^{gr},382$ de mellon préparé par l'action de la chaleur sur

l'ammélide, et maintenu au rouge pendant 1 minute, de manière à en perdre au moins la moitié (il y avait quelques taches brunes), ont donné 0,510 d'acide carbonique et 0,060 d'eau.

IV. $0^{gr},4275$ de mellon provenant de la calcination du sulfocyanogène, et calciné pendant quelques minutes dans un creuset de platine, ont donné 0,560 d'acide carbonique et 0,070 d'eau.

Ces résultats traduits en centièmes conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone...	36,0	35,8	36,4	35,73
Hydrogène..	1,7	1,8	1,7	1,77
Azote......	61,3	62,4	61,9	62,50
	100,0	100,0	100,0	100,00

La théorie exige :

C^6.......	450,00	36,0
H^3..	18,75	1,5
N^9.......	787,50	62,5
	1256,25	100,0

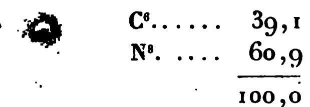
Ces nombres se trouvent confirmés par les résultats obtenus par M. Voelckel (1), à l'analyse du glaucène, qui, suivant nous, n'est que du mellon provenant de la distillation sèche du poliène (A) et de l'acide persulfocyanhydrique (B); nous transcrivons ci-après les résultats de ce chimiste :

	A		B
Carbone......	35,4	35,7	36,2
Hydrogène....	1,6	1,6	1,8
Azote........	63,0	62,7	62,0
	100,0	100,0	100,0

Voilà donc un accord parfait entre sept analyses exécutées sur des produits d'origine entièrement différente; et cependant, d'après la théorie de M. Liebig, le mellon

(1) *Annales de Poggendorff*, tome LXII, page 90.

ne contiendrait que du carbone et de l'azote, c'est-à-dire



C^6	39,1
N^8.	60,9
	100,0

Pour comprendre cette erreur du chimiste de Giessen, il faut se rappeler qu'il n'a jamais fait du mellon une analyse complète, mais qu'il s'est borné à déterminer, par la méthode dite qualitative, le rapport des gaz absorbables et des gaz non absorbables par la potasse qu'on recueille en détruisant le mellon par la combustion; de même, il s'était imaginé que la chaleur rouge ne décomposait le mellon qu'en gaz azote et cyanogène, ce qui est complétement erroné, comme nous le verrons plus bas.

Nous allons maintenant passer en revue les différentes réactions dans lesquelles le mellon se produit.

II. — Formation du mellon.

1°. *Par la cyanamide chlorée.*

La cyanamide chlorée est un des corps qui fournit le plus aisément le mellon à l'état de pureté.

M. Liebig représente cette cyanamide par la formule

$$C^6 H^8 Cl N^{10}.$$

Cette composition n'étant pas d'accord avec les propositions que nous avons énoncées plus haut, nous avons répété les expériences de M. Liebig.

Nous avons réduit en poudre de gros cristaux de chlorure solide de cyanogène, et mis en digestion dans de l'eau ammoniacale. Nous avons ainsi obtenu de la cyanamide chlorée en poudre blanche, tandis que la dissolution renfermait une grande quantité de chlorhydrate d'ammoniaque.

I. $0^{gr},400$ du produit ont donné 0,366 d'acide carbonique et 0,095 d'eau.

II. $0^{gr},300$, chauffés dans un tube avec de la chaux, ont donné 0,302 de chlorure d'argent.

Ces résultats donnent en centièmes :

	I.	II.
Carbone.....	24,9	»
Hydrogène...	2,7	»
Chlore......	»	24,8

Le calcul exige les nombres suivants :

C^3.......	225,0	24,80
H^4.......	25,0	2,75
Cl.......	221,2	24,34
N^5.......	437,5	48,11
	908,7	100,00

Ces nombres sont d'accord avec la formation de la cyanamide chlorée; car on a, en effet :

$$C^3Cl^3N^3 + 4NH^3 = C^3H^4ClN^5 + 2ClH^4N.$$

Chlorocyanamide. Sel ammoniac.

Ainsi M. Leibig s'est encore trompé sur la composition de la cyanamide chlorée, puisque ce corps renferme une quantité de chlore double de celle qu'il lui assigne; et certes il ne pourra point attribuer cette erreur à une faute d'impression, car il se base sur sa formule pour admettre dans la cyanamide chlorée l'existence d'un *sous-chlorure de cyanogène!*

C'est donc par l'action de la chaleur que cette cyanamide donne naissance au mellon. Ici encore nous sommes dans la pénible nécessité de signaler une nouvelle erreur de M. Liebig, relative à cette réaction (1). Voici les propres paroles de ce chimiste : « La manière dont il (la cyanamide)

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LVI, page 51, et *Annalen der Pharm.*, tome X, page 44. On ne devinerait jamais comment M. Liebig excuse ces deux erreurs (*Annalen der Chem. u Pharm.*, t. LVIII, p. 252) : *Jamais*, dit-il, *je ne me suis occupé de l'action de la chaleur sur la cyanamide!*

» se comporte lorsqu'il est *chauffé à sec*, lui donne quel-
» que ressemblance avec l'amméline et la mélamine; il se
» sublime une substance cristalline *dans laquelle tout le*
» *chlore est contenu*, et il reste un résidu jaune-citron,
» qui se décompose, quand on le fait rougir, en cyanogène
» et en azote. » Il y a dans ce simple passage deux erreurs graves :

1°. Il n'est pas vrai que la substance qui se sublime renferme tout le chlore de la cyanamide, *car il se dégage en même temps de l'acide chlorhydrique*, et selon nous, ce dernier renferme la moitié du chlore de la cyanamide;

2°. Il n'est pas vrai que le résidu (le mellon) se convertit, quand on le fait rougir, en cyanogène et en azote; ces deux gaz sont encore accompagnés d'autres produits. Tout à l'heure nous examinerons cette seconde décomposition.

Voici ce que nous avons trouvé dans l'action de la chaleur sur la cyanamide chlorée : $0^{gr},840$ donnèrent de 85 à 90 centimètres cubes de gaz chlorhydrique; la matière perdit environ 0,134, et le sel ammoniac, sublimé dans le tube, pesait 0,130. Il y a donc dans cette réaction :

1 équivalent de chlore dégagé à l'état de HCl,
1 équivalent de chlore dégagé à l'état de H^4ClN.

Le résidu se composait de mellon pulvérulent, légèrement jaunâtre et se fonçant davantage par une plus forte chaleur.

Voici, d'après cela, la formation du mellon par la cyanamide chlorée :

$$2C^3H^4ClN^5 = HCl + H^4ClN + C^6H^3N^9.$$

La cyanamide chlorée se dissout dans la potasse à l'aide d'une douce chaleur; en ajoutant au liquide de l'acide chlorhydrique, on en sépare un précipité blanc et volumineux. Celui-ci se dissout dans l'acide nitrique concentré, et donne, par la concentration, des aiguilles qui se décomposent au contact de l'eau. La solution nitrique de ces

aiguilles donne, par le nitrate d'argent, des lamelles très-brillantes. Ces réactions indiquent que la potasse dissout la cyanamide chlorée en la transformant en ammméline. On a d'ailleurs

$$C^3H^4ClN^5 + H^2O = C^3H^5N^5O + HCl.$$

Il reste évidemment du chlorure en dissolution.

Si l'on prend de l'acide acétique pour précipiter l'amméline, le précipité renferme un peu de potasse : il se dissout dans l'ammoniaque caustique et bouillante ; la solution donne par le nitrate d'argent un précipité blanc qui ne noircit pas à la lumière.

0gr,6095 de ce précipité blanc, séchés à 145 degrés, ont donné 0,283 d'argent métallique = 46,4 pour 100.

Or la formule

$$C^3(H^4Ag)N^5O,$$

semblable à l'ammélidate d'argent, exigerait 46,1 pour 100 d'argent.

On sait que l'amméline, en fixant H^2O et éliminant NH^3, se convertit en ammélide ; on conçoit donc que la cyanamide chlorée puisse directement se convertir en ammélide, si l'on emploie une potasse concentrée.

2°. *Par l'ammélide.*

Selon M. Liebig, l'ammélide aurait pour formule

$$C^6H^9N^9O^3;$$

cette formule n'étant pas d'accord avec nos vues, l'un de nous avait cru, il y a plus de deux ans déjà, devoir la remplacer par les rapports

$$C^6H^8N^8O^4 \quad \text{ou} \quad C^3H^4N^4O^2.$$

Cette correction a été justifiée dernièrement d'une manière bien remarquable : elle a été admise par M. Liebig lui-même sans qu'il s'en doutât.

M. Liebig, en effet, a publié, de concert avec M. Wöhler, l'annonce d'un nouveau dérivé de l'urée, auquel il assigne précisément la formule

$$C^6H^8N^8O^4 \quad \text{ou} \quad C^3H^4N^4O^2.$$

Les propriétés et la composition de ce nouveau corps nous ont immédiatement frappés, en ce qu'elles nous semblaient s'appliquer à un corps déjà connu, l'ammélide. Nous avons donc répété les expériences des chimistes allemands, et nous pouvons affirmer que le *prétendu nouveau corps de MM. Wöhler et Liebig n'est autre que l'ammélide* (1).

La préparation de l'ammélide par l'urée est plus avantageuse que toute autre méthode, en ce qu'elle donne ce corps dans un grand état de pureté. On chauffe l'urée dans une capsule au-dessus de son point de fusion; elle se met alors à bouillir en émettant des vapeurs d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque, devient pâteuse, et elle finit par se dessécher en une masse entièrement blanche. Si l'on allait plus loin, le produit jaunirait et donnerait du mellon. On obtient l'ammélide pur, en le lavant à l'eau; si l'on avait chauffé trop fort, on pourrait le dissoudre dans l'ammoniaque bouillante qui ne dissout pas le mellon, ou bien aussi dans la potasse faible, et précipiter par un acide. Cependant, pour la préparation du mellon, cette purification n'est pas nécessaire; l'urée donne environ la moitié de son poids d'ammélide.

0gr,522 d'ammélide précipité par l'acide nitrique et séché longtemps à 100 degrés ont donné 0,536 d'acide carbonique et 0,155 d'eau.

C'est-à-dire

Carbone.........	27,9
Hydrogène.......	3,2

(1) A côté de l'annonce de ce nouveau corps, s'en trouve une autre dans le même numéro, sur un nouvel *éther cyanique*. Or la formation, les propriétés et la composition de ce corps s'appliquent à l'*uréthane* de M. Dumas.

La formule

$$C^3H^4N^4O^2$$

exige 28,1 de carbone et de 3,1 d'hydrogène.

Outre l'ammélide ainsi préparé, nous avons analysé l'*ammélidate d'argent* de M. Knapp; mais, au lieu de le préparer comme ce chimiste, nous faisons dissoudre l'ammélide dans l'ammoniaque bouillante, qu'il faut éviter de prendre en excès, et nous précipitons le liquide limpide par le nitrate d'argent. Le sel, bien desséché à 160 degrés, renferme 46 pour 100 d'argent, c'est-à-dire

$$C^3(H^3Ag)N^4O^2.$$

L'ammélide se dissout dans la potasse; la combinaison est précipitée par l'alcool, comme celle de l'ammoniaque. Cependant aucune de ces combinaisons ne présente de la stabilité : la potasse s'enlève en grande partie par les lavages (un produit ne s'est trouvé renfermer que 6,9 de potassium); la combinaison ammoniacale perd même presque toute l'ammoniaque par un séjour prolongé à l'air.

Mais revenons à la formation du mellon.

Quand on calcine l'ammélide, il ne donne pas une trace d'eau; mais il se dégage de l'ammoniaque, puis des vapeurs d'acide cyanique, en même temps que de l'acide cyanurique se sublime. On sait que l'acide cyanique est lui-même le produit de la distillation sèche de l'acide cyanurique. Or on a

$$\underset{\text{Ammélide.}}{6[C^3H^4N^4O^2]} = 3[\underset{\text{Ac. cyanique.}}{C^3H^3N^3O^3} + \underset{\text{Ac. cyanurique.}}{CHNO} + \underset{\text{Ammon.}}{NH^3}] + \underset{\text{Mellon.}}{C^6H^3N^9}.$$

3°. *Par l'amméline.*

On comprend aisément la formation du mellon par l'amméline, puisque 3 équivalents de ce corps correspondent à 1 équivalent d'acide cyanurique, 3 d'ammoniaque et 1 équivalent de mellon :

$$3C^3H^5N^5O = 3C^3H^3N^3O^3 + 3NH^3 + C^6H^3N^9.$$

L'acide cyanurique se convertit lui-même en acide cyanique, par la distillation sèche :

$$C^3H^3N^3O^3 = 3CHNO.$$

De même, les vapeurs cyaniques se condensent avec l'ammoniaque : suivant le degré de la chaleur, les produits peuvent donc varier dans les proportions.

4°. *Par le mélam.*

Il résulte des expériences de M. Voelckel, que le mélam de M. Liebig est une substance impure, comme l'un de nous l'avait déjà affirmé, et se compose de mellon et d'un isomère de la mélamine, le poliène ; celui-ci renferme

$$C^3H^6N^6.$$

Ce poliène, soumis à l'action de la chaleur, dégage de l'ammoniaque et finit par se convertir entièrement en mellon. On a donc aussi, avec notre formule du mellon,

$$2C^3H^6N^6 = 3NH^3 + C^6H^3N^9.$$

Le mélam est la substance impure qui reste quand on calcine le sulfocyanhydrate d'ammoniaque. Le poliène est à ce sel ce que l'ammélide est à l'urée ou oxycyanhydrate d'ammoniaque ; seulement, comme sous l'influence de la chaleur, les affinités du soufre et de l'oxygène sont bien différentes, il en résulte que les produits sulfurés qui accompagnent la formation du poliène ne trouvent pas tous leurs correspondants oxygénés parmi les produits de décomposition de l'urée. Il y a cependant une symétrie très-remarquable dans la formation de ces différents produits.

L'urée donne de l'acide carbonique CO^2 et de l'ammoniaque ;

Le sulfocyanhydrate d'ammoniaque fournit du sulfure de carbone CS^2, plus de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniaque qui restent unis.

Or représentons l'ammoniaque NH^3 par H^2Am; donc $NH = Am$; nous aurons :

Combinaison oxygénée.		Combinaison sulfurée.	
Urée.........	$4[CH^4N^2O]$	Sulfocyanh. d'amm.	$4[CH^4N^2S]$

qui se décomposent en

Ammélide.....	$C^3H^4N^4O^2$,	Poliène.........	$C^3H^4N^4Am^2$,
Ac. carbonique.	CO^2,	Sulfure de carbone.	CS^2,
Ammoniaque..	$2H^2Am$,	Hydrogène sulfuré.	$2H^2S$,
Ammoniaque..	$2H^2Am$,	Ammoniaque.....	$2H^2Am$.

Nous avons trouvé, contrairement à l'assertion de M. Liebig, que le sulfocyanhydrate d'ammoniaque est un sel déliquescent. Nous l'avions préparé en mélangeant du sulfocyanure de potassium avec un mélange de protosulfate de fer et de deutosulfate de cuivre, lavant le précipité blanc par décantation, et mettant en digestion à chaud avec du sulfhydrate d'ammoniaque ; le sulfure de cuivre ayant été séparé par le filtre, on obtint un beau sel qui cristallisa par la concentration. Par l'action de la chaleur, il fond et entre bientôt en ébullition, en donnant les produits indiqués : il se comporte donc comme l'urée.

Le poliène a la propriété singulière de se convertir, par la potasse, en un alcaloïde isomère, la *mélamine*; il partage cette propriété avec deux autres amides : l'hydrobenzamide et la furfuramide.

Sous l'influence prolongée des acides et des alcalis, il passe successivement à l'état d'amméline, d'ammélide et d'acide cyanurique, en fixant H^2O et éliminant NH^3.

5°. *Par l'acide persulfocyanhydrique.*

Suivant M. Liebig, l'acide persulfocyanhydrique, soumis à une chaleur de 150 degrés, se décompose complétement en sulfure de carbone, hydrogène sulfuré, et en un résidu d'où il distille du soufre par une plus forte chaleur; le résidu jaune-grisâtre se dissout complétement dans les alcalis,

L'acide cyanurique se convertit [illegible] [illegible]pité, formé que, par la distillation sèch[illegible]

[illegible] en désaccord avec [illegible]amorphose, le ther-

De même, les v[illegible] [illegible]tions se sont trouvées en moniaque : su[illegible] [illegible]kel. L'acide persulfocyan- vent donc va[illegible] [illegible], à se décomposer à 150 de- [illegible] une fort légère odeur de H^2S, [illegible] bande de papier, imprégnée de per- [illegible] légèrement par suite de l'émission [illegible] sulfocyanhydrique. Cependant ce n'est [illegible] degrés que paraissent bien les vapeurs de [illegible] de H^2S et d'acide sulfocyanhydrique. A 210 degrés, les vapeurs ne sont plus acides, mais alcalines; la bande imbibée de sel de fer noircit alors par suite du dégagement de sulfhydrate d'ammoniaque. A une température plus élevée, il se condense des cristaux jaunes du sel de Zeise; plus tard encore, il distille du soufre *accompagné d'ammoniaque* en grande quantité. C'est donc la formation de l'ammoniaque qui a échappé à l'attention de M. Liebig; sa production est beaucoup trop copieuse pour être accidentelle.

Il rés[illegible] lam de [illegible] nous [illegible] isom[illegible]

Si M. Liebig ne l'a pas observée, c'est qu'il n'aura pas calciné assez fort. Or, quand on arrête la calcination avant ce dégagement de l'ammoniaque, le résidu n'est ni du mellon ni de l'acide hydromellonique; il se dissout alors à froid dans la potasse, et l'acide acétique en précipite un *mélange gélatineux de soufre et d'amméline.*

Nous reviendrons tout à l'heure sur ce fait. Il suffit de faire remarquer pour le moment que le résidu de l'action de la chaleur sur l'acide persulfocyanhydrique, avant l'apparition du gaz ammoniac, se compose de poliène et de soufre.

Si l'on calcine plus fort, on obtient du mellon, lequel ne se dissout pas à froid dans la potasse, et ne se con-

vertit que par l'ébullition en un sel qui n'est pas non plus du mellonure.

D'après cela, la formation du mellon, par la calcination de l'acide persulfocyanhydrique, est précédée de celle du poliène. Nous avons vu tout à l'heure que ce dernier se convertit en mellon, en dégageant de l'ammoniaque.

6°. *Par le sulfure de cyanogène.*

Si la composition que nous assignons au mellon est exacte, il est évident que la composition du sulfure de cyanogène, telle que la donne M. Liebig, $C^2N^2S^2$, ne saurait l'être, puisque, selon nous, le mellon renferme de l'hydrogène.

L'exactitude des analyses de M. Liebig avait déjà été contestée par MM. Voelckel et Parnell, mais ces chimistes n'ont pas saisi non plus la véritable composition du sulfure de cyanogène : nous avons donc étudié de nouveau ce sujet.

Nous avons préparé le sulfocyanogène en faisant passer du chlore dans une dissolution de sulfocyanure de potassium. Examiné au microscope, le produit se présentait sous la forme d'une poudre jaune, amorphe, entremêlée d'aiguilles blanches et de paillettes. On a répété trois fois l'opération, en arrêtant de temps en temps, filtrant et examinant le précipité jaune au microscope; on a choisi pour l'analyse celui dont l'apparence au microscope était la plus homogène. La matière a été longtemps et fortement desséchée, puis pesée rapidement sans lui donner le temps d'absorber l'humidité.

I. $0^{gr},500$ de sulfocyanogène séché dans un courant d'air sec ont donné 0,375 d'acide carbonique et 0,030 d'eau.

II. $0^{gr},300$ du même ont donné 1,170 de sulfate de baryte.

D'où l'on tire en centièmes :

et donne par l'acide acétique un abondant précipité, formé par l'acide hydromellonique de M. Gmelin.

Nous sommes encore ici complétement en désaccord avec M. Liebig. Nous avons examiné la métamorphose, le thermomètre à la main, et nos observations se sont trouvées en harmonie avec celles de M. Voelckel. L'acide persulfocyanhydrique commence, en effet, à se décomposer à 150 degrés, mais très-peu; on sent une fort légère odeur de H^2S, et en même temps une bande de papier, imprégnée de perchlorure de fer, rougit légèrement par suite de l'émission d'un peu d'acide sulfocyanhydrique. Cependant ce n'est que vers 200 degrés que paraissent bien les vapeurs de CS^2 chargées de H^2S et d'acide sulfocyanhydrique. A 210 degrés, les vapeurs ne sont plus acides, mais alcalines; la bande imbibée de sel de fer noircit alors par suite du dégagement de sulfhydrate d'ammoniaque. A une température plus élevée, il se condense des cristaux jaunes du sel de Zeise; plus tard encore, il distille du soufre *accompagné d'ammoniaque* en grande quantité. C'est donc la formation de l'ammoniaque qui a échappé à l'attention de M. Liebig; sa production est beaucoup trop copieuse pour être accidentelle.

Si M. Liebig ne l'a pas observée, c'est qu'il n'aura pas calciné assez fort. Or, quand on arrête la calcination avant ce dégagement de l'ammoniaque, le résidu n'est ni du mellon ni de l'acide hydromellonique; il se dissout alors à froid dans la potasse, et l'acide acétique en précipite un *mélange gélatineux de soufre et d'amméline.*

Nous reviendrons tout à l'heure sur ce fait. Il suffit de faire remarquer pour le moment que le résidu de l'action de la chaleur sur l'acide persulfocyanhydrique, avant l'apparition du gaz ammoniac, se compose de poliène et de soufre.

Si l'on calcine plus fort, on obtient du mellon, lequel ne se dissout pas à froid dans la potasse, et ne se con-

vertit que par l'ébullition en un sel qui n'est pas non plus du mellonure.

D'après cela, la formation du mellon, par la calcination de l'acide persulfocyanhydrique, est précédée de celle du poliène. Nous avons vu tout à l'heure que ce dernier se convertit en mellon, en dégageant de l'ammoniaque.

6°. *Par le sulfure de cyanogène.*

Si la composition que nous assignons au mellon est exacte, il est évident que la composition du sulfure de cyanogène, telle que la donne M. Liebig, $C^2N^2S^2$, ne saurait l'être, puisque, selon nous, le mellon renferme de l'hydrogène.

L'exactitude des analyses de M. Liebig avait déjà été contestée par MM. Voelckel et Parnell, mais ces chimistes n'ont pas saisi non plus la véritable composition du sulfure de cyanogène : nous avons donc étudié de nouveau ce sujet.

Nous avons préparé le sulfocyanogène en faisant passer du chlore dans une dissolution de sulfocyanure de potassium. Examiné au microscope, le produit se présentait sous la forme d'une poudre jaune, amorphe, entremêlée d'aiguilles blanches et de paillettes. On a répété trois fois l'opération, en arrêtant de temps en temps, filtrant et examinant le précipité jaune au microscope; on a choisi pour l'analyse celui dont l'apparence au microscope était la plus homogène. La matière a été longtemps et fortement desséchée, puis pesée rapidement sans lui donner le temps d'absorber l'humidité.

I. $0^{gr},500$ de sulfocyanogène séché dans un courant d'air sec ont donné 0,375 d'acide carbonique et 0,030 d'eau.

II. $0^{gr},300$ du même ont donné 1,170 de sulfate de baryte.

D'où l'on tire en centièmes :

	I.	II.
Carbone.......	20,45	»
Hydrogène.....	0,66	»
Soufre........	»	53,9

D'après ce calcul, on aurait :

C^3.....	225,00	20,50
H.....	6,25	0,57
N^3.....	262,50	54,70
S^3.....	600,00	23,23
	1093,75	100,00

La formation du sulfocyanogène par le chlore ou l'acide nitrique se conçoit fort bien d'après la formule précédente : H^2 de 3 équivalents d'acide sulfocyanhydrique sont, en effet, oxydés ou transformés en chlorure par ces agents, tandis que les éléments restants se séparent à l'état de sulfocyanogène :

$$3CHNS + Cl^2 = C^3HN^3S^3 + 2HCl,$$
$$3CHNS + O = C^3HN^3S^3 + H^2O.$$

On conçoit que la réaction puisse aller plus loin, le corps jaune étant lui-même attaqué par le chlore ou l'acide nitrique.

La formation du mellon par la calcination de ce sulfocyanogène se conçoit très-facilement, puisqu'elle est accompagnée de celle du soufre et du sulfure de carbone. On a donc

$$3C^3HN^3S^3 = C^6H^3N^9 + 3CS^2 + 3S.$$

III. — Réactions du mellon.

Action de la chaleur. — M. Liebig a dit et répété, en bien des endroits, que le mellon se décomposait, par l'action de la chaleur, en 3 volumes de cyanogène et en 1 volume d'azote.

Ce mode de décomposition devient impossible si le mellon renferme de l'hydrogène, ainsi que nous l'affirmons.

Or voici des expériences qui prouvent l'inexactitude de l'assertion de M. Liebig.

Lorsqu'on calcine du mellon dans un creuset de platine, on peut observer un dégagement de vapeurs blanches, jusqu'à ce que la dernière parcelle de mellon ait disparu. Ces vapeurs deviennent bien manifestes quand on recouvre légèrement le creuset de son couvercle, et qu'on le soulève de temps à autre.

Nous avons chauffé de l'ammélide dans un tube, sur une petite lampe, jusqu'à ce qu'il fût transformé en mellon, et que la chaleur de la lampe ne dégageât plus aucun produit condensable ; ensuite, nous avons enlevé le sublimé d'acide cyanurique, et nous avons chauffé plus fort à l'aide de la lampe à émailleur. De nouvelles vapeurs apparurent alors ; elles avaient une odeur à la fois prussique et ammoniacale ; une partie de ces vapeurs s'est condensée sous la forme d'un dépôt jaune, qui, délayé dans l'eau, dégageait de l'ammoniaque par la potasse et précipitait par le nitrate d'argent. *La condensation de ces vapeurs est restée constante jusqu'à ce qu'il n'y eût plus de résidu.*

Une semblable expérience a été faite avec le mellon provenant de la cyanamide chlorée. Chauffé au rouge, il a donné un sublimé rouge ; plus loin, une matière jaune ; plus loin encore, une matière brun-rouge : les gaz recueillis étaient dans des rapports fort variables. Ainsi, nous avons trouvé :

Première éprouvette.	Seconde éprouvette.
9 vol. absorb. par HCl,	10 vol. absorb. par HCl,
51 vol. absorb. par la potasse,	30 vol. absorb. par la potasse,
40 vol. résidu.	60 vol. résidu.

Les produits de la calcination du mellon varient donc suivant l'intensité de la chaleur ; mais, quels qu'ils soient, nos expériences démontrent que le mellon donne par la calcination des *produits hydrogénés*. L'azote et le cyanogène ne sont donc pas les seuls produits de sa décomposition ; l'azote

line sous l'influence de la potasse hydratée, en éliminant de l'ammoniaque :

$$C^3H^6N^6 + H^2O = C^3H^5N^5O + NH^3.$$

Si la chaleur a été assez forte pour détruire tout le poliène et le faire passer à l'état de mellon, la potasse ne l'attaque presque pas à froid ; mais, en faisant bouillir, on observe encore un abondant dégagement d'ammoniaque : la solution se prend, par le refroidissement, en une bouillie de fines aiguilles qui sont également précipitées en blanc par l'acide acétique. Le précipité est peu soluble dans l'eau froide, mais il s'y dissout à l'ébullition, et se dépose, par le refroidissement, sous la forme de flocons blancs neigeux et cristallins. Ils renferment encore de la potasse, et il faut les faire cristalliser dans l'acide nitrique étendu pour les en purifier.

Au reste, l'action de la potasse est très-variable, et nous nous sommes aperçus, depuis notre première communication à l'Académie, qu'il se forme quatre ou cinq produits différents, sur lesquels nous comptons revenir plus tard.

Avant de connaître la véritable composition et les réactions du mellon, nous avions, sur la foi de M. Liebig, préparé son prétendu acide hydromellonique avec la potasse et le mellon, puisque cet acide devait s'y former, selon M. Liebig, *en grande quantité* (1).

A. Nous avons traité le mellon par la potasse, précipité à chaud et lavé le précipité gélatineux pendant trois jours.

I. $0^{gr},300$ du précipité desséché à 135 degrés ont donné 0,326 d'acide carbonique et 0,060 d'eau.

II. $0^{gr},300$ du même desséché à 145 degrés ont donné 0,330 d'acide carbonique et 0,055 d'eau.

---

(1) Aujourd'hui (*Annalen der Chem. u Pharm.*, t. LVIII, p. 246), M. Liebig *nie* avoir jamais dit qu'on obtenait du mellonure par la potasse et le mellon! Que signifie alors le passage où il annonce en avoir obtenu en *grande quantité* ?

mellon et la potasse. Ce chimiste a été induit en erreur par l'apparence physique du précipité blanc qu'on obtient en ajoutant de l'acide acétique à la solution potassique du résidu de la calcination ; la nature de ce précipité diffère suivant le degré de chaleur auquel on a soumis le sulfocyanogène ou l'acide persulfocyanhydrique.

Si la chaleur n'a pas été poussée au point de dégager du résidu de l'ammoniaque libre, de manière à le convertir en mellon, ce résidu se dissout à froid dans la potasse avec dégagement d'ammoniaque ; la solution est alors d'un jaune brun, et l'acide acétique y produit un précipité gélatineux d'un blanc grisâtre, qui n'est point, comme l'affirme M. Liebig, l'acide hydromellonique de M. Gmelin, mais bien un *mélange de soufre et d'amméline*. En effet, il se dissout à chaud dans l'acide nitrique étendu, en laissant du lait de soufre ; la solution nitrique donne, par la concentration, des aiguilles incolores de nitrate d'amméline

$$[C^3H^5N^5O,\ NHO^3],$$

que nous avons analysées.

0gr,556 de ces aiguilles ont donné 0,390 d'acide carbonique et 0,160 d'eau.

C'est-à-dire :

Carbone..........	19,0
Hydrogène........	3,2

Le calcul exige :

Carbone..........	19,0
Hydrogène........	3,1

Ces cristaux sont décomposés par l'eau, et mieux encore, par l'ammoniaque, qui en séparent l'amméline à l'état d'un précipité blanc.

Cette formation de l'amméline provient donc de ce que le résidu renferme, dans ce premier cas, du poliène $C^3H^6N^6$, et non pas du mellon ; or le poliène se convertit en ammé-

et le carbone ne sont donc pas les seuls éléments renfermés dans le mellon, et n'y sont pas dans les rapports indiqués par M. Liebig.

Action de la potasse. — Il y a, dans les indications de M. Liebig, sur la manière dont le mellon se comporte avec la potasse, une erreur grave qui nous a longtemps trompés, l'assertion de M. Liebig étant trop positive, pour que nous eussions pu la révoquer en doute.

Voici ce qu'il dit en effet (*Annal. der Chem. u Pharm.*, t. XLIII, p. 98); nous citons textuellement : « J'ai trouvé » que le mellon, préparé par la calcination du sulfocya- » nogène, cède à une lessive froide de potasse une grande » quantité d'acide hydromellonique. »

Plus haut, à la même page, il affirme avoir observé la formation du même produit avec le mellon, obtenu par la calcination de l'acide persulfocyanhydrique. Les attaques que M. Liebig a dirigées contre nous, parce que nous avions répété que, d'après lui, le mellon donnait du mellonure potassique en se dissolvant dans la potasse, nous obligent à citer encore le passage suivant que nous extrayons de l'*Annuaire* de M. Berzelius : « M. Liebig a obtenu le mel- » lonure de potassium en faisant fondre du mellon (C^6N^8) » avec de l'hydrate de potasse. » (Année 1839, p. 34.)

Ce sont ces deux passages qui nous avaient fait dire, dans notre première Note, que si le mellon était C^6N^8 selon M. Liebig, en se dissolvant dans la potasse, il ne pouvait donner qu'un acide $C^6H^4N^8O^2$, et non pas $C^6H^2N^8$. Nos nouvelles expériences nous font maintenir cette conclusion : seulement, comme on le verra tout à l'heure, la composition différente que nous trouvons au mellon entraîne la formation simultanée d'un autre corps, qui est l'ammoniaque; en second lieu, le sel formé par la potasse n'est pas le même que celui qui se produit avec le potassium et le mellon.

Nous avons répété les expériences de M. Liebig avec le

mellon et la potasse. Ce chimiste a été induit en erreur par l'apparence physique du précipité blanc qu'on obtient en ajoutant de l'acide acétique à la solution potassique du résidu de la calcination ; la nature de ce précipité diffère suivant le degré de chaleur auquel on a soumis le sulfocyanogène ou l'acide persulfocyanhydrique.

Si la chaleur n'a pas été poussée au point de dégager du résidu de l'ammoniaque libre, de manière à le convertir en mellon, ce résidu se dissout à froid dans la potasse avec dégagement d'ammoniaque ; la solution est alors d'un jaune brun, et l'acide acétique y produit un précipité gélatineux d'un blanc grisâtre, qui n'est point, comme l'affirme M. Liebig, l'acide hydromellonique de M. Gmelin, mais bien un *mélange de soufre et d'amméline*. En effet, il se dissout à chaud dans l'acide nitrique étendu, en laissant du lait de soufre ; la solution nitrique donne, par la concentration, des aiguilles incolores de nitrate d'amméline

$$[C^3H^5N^5O,\ NHO^3],$$

que nous avons analysées.

0gr,556 de ces aiguilles ont donné 0,390 d'acide carbonique et 0,160 d'eau.

C'est-à-dire :

Carbone..........	19,0
Hydrogène........	3,2

Le calcul exige :

Carbone..........	19,0
Hydrogène........	3,1

Ces cristaux sont décomposés par l'eau, et mieux encore, par l'ammoniaque, qui en séparent l'amméline à l'état d'un précipité blanc.

Cette formation de l'amméline provient donc de ce que le résidu renferme, dans ce premier cas, du poliène $C^3H^6N^6$, et non pas du mellon ; or le poliène se convertit en ammé-

line sous l'influence de la potasse hydratée, en éliminant de l'ammoniaque :

$$C^3H^6N^6 + H^2O = C^3H^5N^5O + NH^3.$$

Si la chaleur a été assez forte pour détruire tout le poliène et le faire passer à l'état de mellon, la potasse ne l'attaque presque pas à froid ; mais, en faisant bouillir, on observe encore un abondant dégagement d'ammoniaque : la solution se prend, par le refroidissement, en une bouillie de fines aiguilles qui sont également précipitées en blanc par l'acide acétique. Le précipité est peu soluble dans l'eau froide, mais il s'y dissout à l'ébullition, et se dépose, par le refroidissement, sous la forme de flocons blancs neigeux et cristallins. Ils renferment encore de la potasse, et il faut les faire cristalliser dans l'acide nitrique étendu pour les en purifier.

Au reste, l'action de la potasse est très-variable, et nous nous sommes aperçus, depuis notre première communication à l'Académie, qu'il se forme quatre ou cinq produits différents, sur lesquels nous comptons revenir plus tard.

Avant de connaître la véritable composition et les réactions du mellon, nous avions, sur la foi de M. Liebig, préparé son prétendu acide hydromellonique avec la potasse et le mellon, puisque cet acide devait s'y former, selon M. Liebig, *en grande quantité* (1).

A. Nous avons traité le mellon par la potasse, précipité à chaud et lavé le précipité gélatineux pendant trois jours.

I. 0gr,300 du précipité desséché à 135 degrés ont donné 0,326 d'acide carbonique et 0,060 d'eau.

II. 0gr,300 du même desséché à 145 degrés ont donné 0,330 d'acide carbonique et 0,055 d'eau.

---

(1) Aujourd'hui (*Annalen der Chem. u Pharm.*, t. LVIII, p. 246), M. Liebig *nie* avoir jamais dit qu'on obtenait du mellonure par la potasse et le mellon! Que signifie alors le passage où il annonce en avoir obtenu en *grande quantité* ?

C'est-à-dire, en centièmes :

	I.	II.
Carbone......	29,5	30,0
Hydrogène....	2,2	2,0

Ces nombres se confondent presque avec la composition $C^6H^4N^8O^2 + Aq$, qui exige : Carbone, 30,2, et hydrogène, 2,4. Cependant la coïncidence n'est pas réelle, car nous avons constaté plus tard, dans le produit, la présence d'une quantité de potasse assez forte.

B. D'un autre côté, voici des résultats qui furent obtenus avec du mellonure de potassium, qui nous avait été remis par M. Pelouze, mais dont ce chimiste ne se rappelle plus l'origine. Le sel a été dissous dans l'eau, recristallisé, repris par l'eau, précipité par l'alcool, jeté sur un filtre et desséché.

I. 100 parties de sel de potasse donnèrent 0,27 de potassium dosé à l'état de sulfate.

II. 100 parties de sel d'argent préparé avec ce sel de potasse donnèrent 17,1 de carbone et 0,45 d'hydrogène.

III. 100 parties du même sel d'argent donnèrent 17,0 de carbone et 0,4 d'hydrogène.

IV. 100 parties de l'acide précipité, sous forme gélatineuse, du sel de potasse ont donné 33,0 de carbone et 1,3 d'hydrogène.

L'acide précédent, bien desséché, fut mis en digestion avec de l'acide chlorhydrique faible et filtré après vingt-quatre heures de contact, puis il fut desséché à 180 degrés dans un bain d'huile. A une température plus élevée, il donna de l'*eau* liquide ; cette eau fut enlevée avec du papier joseph, et le tube fut pesé de temps en temps. Aucune matière sublimable ne s'était encore dégagée, que la perte était déjà de 10 pour 100. Par une plus forte élévation de température, il se condensa encore de la rosée sur le tube, mais elle était accompagnée de vapeurs blanches ; la perte était alors de 12 pour 100. On chauffa davantage encore, signes plus évidents de décomposition, mais toujours avec

dégagement d'eau ; la perte était arrivée à 16 pour 100. Elle augmenta encore par une plus forte chaleur, mais il n'y avait plus de vapeur d'eau ; d'après cela, on pouvait estimer la perte réelle en eau, de 15 à 16 pour 100. Cependant nous trouvâmes plus tard que le résidu retenait encore de la potasse (1), et c'est ce résidu que nous avions pris d'abord pour du mellon, en nous fondant sur l'assertion de M. Gmelin.

---

(1) Voici un fait que nous livrons à l'appréciation des chimistes. Lorsqu'on ajoute un acide à un mellonure, il se produit un précipité blanc que M. Liebig a longuement décrit, il y a quelque temps, sous le nom d'*acide hydromellonique*. L'un de nous, en opérant sur ce produit, s'était aperçu qu'il retenait de très-grandes quantités de potasse, et il fit part de ce fait à M. Hofmann, alors au laboratoire de Giessen. Nous ignorons si notre lettre a été communiquée à M. Liebig, nous voulons même croire que cette communication n'a pas été faite; mais, depuis que nous avons signalé la présence de la potasse dans l'acide hydromellonique (de son côté, d'ailleurs M. Gmelin l'avait remarqué depuis longtemps), M. Liebig a brusquement changé d'opinion. Le pendant de l'acide hydrocyanique, ou l'acide hydromellonique, n'existe plus, d'après lui ; le corps qu'il a analysé et décrit sous ce nom n'est plus maintenant qu'un *mellonure acide de potassium*, laissant, par la calcination, 17 pour 100 de cyanure de ce métal.

Mais que deviennent alors, en présence de cette nouvelle assertion de M. Liebig, les analyses rapportées dans son dernier Mémoire (*Revue scientifique*, t. XVIII, p. 456), et qu'il affirme avoir faites sur de l'acide hydromellonique ne donnant, par la calcination, que des *traces* de cyanure de potassium ?

Ces analyses avaient donné :

I. Sur 100 parties d'acide carbonique.......	19,62 d'eau
II. Sur 100 parties d'acide carbonique.......	27,27
Moyenne.	23,44

M. Liebig conclut de ces déterminations que l'acide hydromellonique renferme $C^6N^4H^3$; car, dit-il : « Si l'acide hydromellonique contient, pour » 6 équivalents de carbone, 1 équivalent d'hydrogène, on devra, pour » 100 parties d'acide carbonique, avoir, par la combustion, 21,66 d'eau ; si » c'est un hydrate avec 1 équivalent d'eau, on aura 43,32 d'eau. »

Il y a dans ce passage deux erreurs de calcul que l'un de nous a déjà relevées (*Comptes rendus des travaux de Chimie*; janvier 1845), en montrant que la formule

$$C^6N^4H^3$$

de M. Liebig n'exigeait, pour 100 parties d'acide carbonique, que 6,8 parties d'eau, et, par conséquent, celle qui considérait l'acide hydromellonique

C. Nous avions essayé, sans succès, de préparer des mellonures d'après les autres procédés indiqués par M. Liebig, quand nous en obtînmes par la méthode suivante, déjà indiquée par M. Gmelin. On calcina un mélange de 2 parties de ferrocyanure de potassium avec une partie de fleur de soufre, bien au delà du point où la masse cesse de bleuir par les persels de fer; on lessiva à l'eau froide, et l'on concentra le liquide jusqu'à ce qu'il se prît, par le refroidissement, en un magma caillebotté de couleur jaunâtre. Ces caillots n'étaient que du mellonure; on ajouta de l'alcool (le mellonure y est insoluble), et l'on en obtint ainsi de plus fortes quantités. Le sel fut lavé avec l'alcool et recristallisé dans l'eau. Il était toujours jaunâtre, et, dans les premiers essais, on ne put réussir à obtenir le sel d'argent et l'acide hydromellonique assez purs pour que les dosages fussent concordants. Toutefois les réactions de ces produits s'accordaient très-bien avec celles d'un échantillon de mellonure de barium, que M. Pelouze avait eu l'obligeance de mettre à la disposition de M. Gerhardt.

Un sel d'argent fut obtenu en dissolvant dans l'ammoniaque de l'acide hydromellonique longtemps lavé à l'eau froide, faisant cristalliser le sel ammoniacal, dissolvant de

---

comme un hydrate, que 13,6, nombre bien inférieur encore aux déterminations de M. Liebig.

Veut-on savoir comment M. Liebig excuse maintenant ces erreurs : il prétend que les nombres 19,62 et 27,27 sont des fautes d'impression, et que le manuscrit portait 9,62 et 7,27. Soit : mais comment se fait-il alors qu'au-dessous des nombres imprimés dans le Mémoire, se trouve portée une moyenne (23,44) qui est exactement celle de ces prétendues fautes d'impression ? C'est donc le hasard qui a fait cette opération d'arithmétique ? C'est aussi lui qui, à la page précédente, a pris cette même moyenne pour la comparer avec le nombre exigé par le calcul (nous venons de citer ce passage). C'est encore le hasard qui prend bien exactement le double de ce nombre quand il s'agit précisément d'en prendre le double.

Et d'ailleurs, quand même nous adopterions les nombres 9,6 et 7,27, ils ne seraient pas plus favorables à l'opinion de M. Liebig, puisque l'acide hydromellonique n'est maintenant plus un acide, mais un sel de potasse acide.

nouveau, précipitant à chaud par le nitrate d'argent, et lavant ce précipité gélatineux à l'eau bouillante.

I. $0^{gr},706$ de ce sel séché à 100 degrés, puis maintenu à 140 degrés pendant deux heures, ont donné 0,461 d'acide carbonique et 0,026 d'eau.

II. $0^{gr},677$ du même ont donné 0,354 d'argent métallique pur.

En rapprochant ces résultats de ceux de M. Liebig, on trouve :

		LIEBIG.		LAURENT ET GERHARDT.			CALCUL.		
							A.	B.	C.
Mellonure d'argent.	Carbone	17,0	18,4	17,0	17,1	17,8	18,0	17,2	16,6
	Hydrog.	0,2	0,3	0,4	0,5	0,4	"	0,4	0,4
	Argent.	53,3	"	52,2	"	"	54,0	51,7	49,9
Mellonure de potassium.	Carbone	25,7	26,1	"	"	"	27,4	25,7	24,3
	Hydrog.	0,1	0,3	"	"	"	"	0,7	0,6
	Potass^m	28,5	"	27,0	"	"	29,9	27,8	26,4
Acide hydromellonique (*)	Carbone	Voir la note page 106.		33,0	"	"	38,7	35,3	32,7
	Hydrog.			1,3	"	"	1,1	1,9	1,8

(*) Il est à remarquer qu'on ne l'a jamais eu exempt de potasse, et que par conséquent les analyses de ce corps ne conduisent à aucune conclusion.

Le calcul A se rapporte aux formules

$$C^6N^8H^2 \quad \text{et} \quad C^6N^8M^2;$$

le calcul B est basé sur les formules

$$C^6N^8H^4O \quad \text{et} \quad C^6N^8H^2M^2O;$$

le calcul C est basé sur les suivantes :

$$C^6N^8H^4O^2 \quad \text{et} \quad C^6N^8H^2M^2O^2.$$

Cependant ni les expériences de M. Liebig ni les nôtres ne vont bien avec l'une ou avec l'autre série de ces formules; la question est donc entièrement à reprendre, d'autant

plus qu'il est prouvé aujourd'hui que M. Liebig s'est trompé en considérant le produit de l'action de la potasse sur le mellon, comme identique avec celui qu'on obtient accessoirement dans la préparation du sulfocyanure de potassium.

Nous avons commencé quelques expériences dans cette direction, mais nos résultats ne sont pas encore assez compactes pour être publiés. Voici cependant un fait sur lequel nous appelons l'attention des chimistes : c'est que l'acide obtenu par M. Liebig, par l'ébullition du mellon avec la potasse (1) a donné à ce chimiste les nombres exigés par la formule

$$C^6N^8H^4O^2;$$

or

$$C^6H^3N^9 + 2H^2O = NH^3 + C^6N^8H^4O^2.$$

De même l'analyse du sel d'argent, faite par M. Liebig lui-même, conduit à la formule

$$C^6N^8(HAg^3)O^2,$$

c'est-à-dire à celle d'un sel tribasique. La formule proposée par le chimiste de Giessen ($C^4N^5Ag^2O$) est positivement inexacte. Nous publierions à cet égard nos propres résultats, si nous n'avions pas reconnu, ainsi que nous l'avons déjà dit, la formation d'autres produits dont l'étude ne saurait être séparée de celle du corps précédent.

Au reste, la formule

$$C^6N^8H^4O^2$$

est précisément celle que nous avons proposée, dans notre dernière Note, pour l'acide provenant de l'action de la potasse sur le mellon; mais nous ne savions pas, à cette époque, que M. Liebig eût commis une erreur en affirmant qu'avec le mellon et la potasse on pouvait obtenir l'acide hydromellonique, et par conséquent les mellonures de M. Gmelin.

(1) *Revue scientifique,* t. XII, p. 422; dans les Annotations de M. Liebig au Mémoire de M. Voelckel.

Par l'action prolongée de l'acide nitrique, M. Liebig a vu l'acide précédent se dédoubler en ammoniaque et en acide cyanurique; cette réaction s'accorde également avec notre formule, puisque

$$C^6N^8H^4O^2 + 4H^2O = 2[C^3H^3N^3O^3 + NH^3].$$

Action du potassium sur le mellon. — La théorie de M. Liebig semblait bien solidement appuyée par le fait de la combinaison directe de son mellon avec le potassium métallique; mais cette théorie a empêché M. Liebig de voir entièrement juste.

Qu'on prenne du mellon pur provenant de la cyanamide chlorée, ou de l'ammélide, qu'on le chauffe quelques instants au rouge pour l'avoir bien sec, qu'on prenne ensuite un fragment de potassium taillé avec un canif de manière à l'avoir bien exempt de naphte : le métal étant placé au fond d'un tube bien sec, et le mellon par-dessus, à une douce chaleur la combinaison s'effectuera avec une vive incandescence; *mais il se développera en même temps une grande quantité d'ammoniaque.*

Le dégagement de l'ammoniaque n'avait pas échappé tout à fait à l'attention de M. Liebig; mais il l'avait attribué, qui le croirait? au naphte adhérent au potassium.

On a donc

$$C^6H^3N^6 + K^2 = C^6N^8K^2 + H^3N.$$

En se dissolvant dans l'eau, il serait possible que le sel $C^6H^8K^2$ prît H^2O pour donner un mellonure. (*Voir* plus haut le tableau des analyses des mellonures, calcul B.)

Ce sel nous paraît identique avec celui que M. Gmelin avait obtenu accidentellement dans la préparation du sulfocyanure de potassium, en chauffant la masse au delà du point où elle cessait de bleuir par les sels de fer. Il est insoluble dans l'alcool, ne donne pas de précipité avec l'acide acétique; mais les acides minéraux y forment à la longue un précipité gélatineux.

Action de l'acide sulfurique. — Nous ne dirons qu'un mot sur ce sujet, en nous réservant d'y revenir plus tard. Suivant M. Liebig, le mellon se dissout dans l'acide sulfurique, et, lorsqu'on verse de l'eau dans la dissolution, le mellon se précipite sans avoir subi d'altération. Nous pouvons affirmer que le corps qui se précipite dans cette circonstance est tout à fait différent du mellon, et que la liqueur renferme du sulfate d'ammoniaque.

Conclusions.

Pour résumer cette longue discussion, nous dirons :

1°. Le mellon n'est pas, comme l'admet M. Liebig, un composé binaire, comparable au cyanogène; car, outre le carbone et l'azote, qui n'y sont pas dans les rapports indiqués par M. Liebig, il renferme *un et un demi pour cent d'hydrogène*, et se représente par $C^6 H^3 N^9$.

2°. La formation du mellon par la cyanamide chlorée n'a pas lieu seulement, comme l'indique M. Liebig, avec accompagnement de sel ammoniac; mais il s'y dégage, en outre, une énorme quantité d'acide chlorhydrique, environ *seize pour cent.*

3°. La cyanamide chlorée renferme une quantité de chlore double de celle qu'y admet M. Liebig, et doit se représenter par $C^3 H^4 Cl N^5$.

4°. Sous l'influence de la potasse, la cyanamide chlorée se convertit en amméline $C^3H^5N^5O$, ou ammélide $C^3H^4N^4O^2$.

5°. Le nouveau corps dont M. Liebig a dernièrement annoncé la formation par l'urée est un corps déjà connu sous le nom d'ammélide.

6°. L'ammélide n'a pas la composition que lui attribue M. Liebig; il renferme $C^3 H^4 N^4 O^2$, ainsi que l'avait déjà avancé l'un de nous.

7°. Le mélam de M. Liebig est un mélange impur de poliène $C^3 H^6 N^6$ et de mellon.

8°. La distillation sèche de l'acide persulfocyanhy-

drique n'a pas lieu, ainsi que l'indique M. Liebig; mais les assertions sur ce phénomène de M. Voelckel sont exactes.

9°. Le sulfure de cyanogène n'a pas la composition adoptée par M. Liebig; il renferme de l'hydrogène et se représente par $C^3HN^3S^3$: il ne peut donc pas être le radical des sulfocyanures.

10°. La chaleur ne décompose pas le mellon, comme le dit M. Liebig, en 3 volumes de cyanogène et 1 volume d'azote; mais les produits varient suivant la température et renferment constamment des substances hydrogénées, jusqu'à destruction complète du mellon.

11°. La potasse ne dissout pas le mellon en donnant le mellonure de M. Gmelin, ainsi que M. Liebig l'avait avancé; mais il se produit un sel tribasique $C^6(HM^3)N^8O^2$ renfermant de l'hydrogène et de l'oxygène, en même temps qu'il se développe de l'ammoniaque. Il se forme encore d'autres produits.

12°. Le mellon ne s'unit pas au potassium purement et simplement; mais la combinaison a lieu avec dégagement d'ammoniaque, et le produit constitue un sel bibasique $C^6N^8M^2$, sel qui, en se dissolvant dans l'eau, donne peut-être $C^6N^8M^2H^2O$, et paraît être identique avec les mellonures de M. Gmelin.

13°. Le mellon ne se dissout pas intégralement dans l'acide sulfurique, car le liquide renferme du sulfate d'ammoniaque.

14°. La théorie de M. Liebig, sur les combinaisons melloniques, est complétement fausse, et nos quatre propositions, énoncées plus haut, sont confirmées par les faits tels que nous les avons rectifiés.

ANALYSE D'UN MÉMOIRE SUR L'UNIVERSALITÉ DU MAGNÉTISME;

PAR M. LE DOCTEUR DE HALDAT.

(Présenté à l'Académie des Sciences, dans la séance du 24 mai 1841.)

La question de l'universalité du magnétisme, sur laquelle M. de Haldat avait présenté un premier Mémoire à l'Académie des Sciences en 1841 (1), ayant été l'objet de quelques objections, elle est devenue le sujet de nouvelles recherches dans lesquelles l'auteur ne s'est pas borné à constater que tous les corps en petites masses et de forme allongée obéissaient à l'influence des aimants, à l'action desquels ils sont exposés, soit qu'on les fasse osciller entre les pôles de noms différents, ou qu'on les suspende dans la même situation à des fils de cocons dont la torsion est employée à estimer la force qu'ils ont acquise. Le désir de remonter à la cause prochaine de ces phénomènes a déterminé l'auteur à rechercher si les corps jouissent par eux-mêmes de la propriété d'acquérir l'état magnétique, ou s'ils doivent cette faculté à la présence du fer, comme plusieurs physiciens l'ont prétendu.

Si l'on considère le magnétisme d'un point de vue général, on trouvera qu'attribuer cette propriété au fer seul, c'est attribuer à cette substance une vertu spéciale, on pourrait presque dire un privilége, que des recherches postérieures ont fait découvrir en deux autres métaux, et que l'entraînement de l'aiguille magnétique par les disques rotateurs composés de divers métaux contredit de la manière la plus directe; et qu'enfin refuser au fluide, à l'agent magnétique, la généralité d'influence que l'on est forcé de reconnaître dans les autres agents, ou fluides impondérables, calorique, lumière, électricité, c'est contrevenir à la loi d'analogie qui est un de nos guides les plus fidèles dans l'étude de la na-

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XII, p. 950.

ture. Comment, en effet, supposer qu'un agent qui, à l'instar du calorique, mais avec une vitesse infiniment plus grande, pénètre tous les corps, puisse être privé de la faculté d'exercer sur eux une influence analogue à celle exercée par les autres agents avec lesquels il a tant d'analogie? Comment admettre non-seulement une grande ressemblance, mais même une identité reconnue par un grand nombre de physiciens, entre l'électricité et le magnétisme, et refuser à l'un de ses agents ce qu'on attribue à l'autre? Enfin, si tous les agents, comme on est assez généralement disposé à le croire, ne sont que des modes différents d'un agent universel, comment refuser au magnétisme la généralité d'influence attribuée au fluide, à l'agent universel, dont il serait, pour ainsi dire, un des facteurs?

Ces raisonnements, conformes aux principes de la philosophie naturelle, suffisants peut-être pour les physiciens qui se bornent aux considérations générales, ne pouvant résoudre seuls les objections proposées par les partisans du magnétisme spécial, l'auteur a eu recours à l'expérience dirigée d'après les considérations suivantes. Si la faculté d'acquérir l'état magnétique n'appartient qu'à un seul corps, les partisans de cette vertu spéciale doivent prouver : 1° que ce métal existe dans tous les corps qui présentent les phénomènes magnétiques; 2° que tous les corps le contiennent, et en quantité suffisante pour satisfaire aux phénomènes magnétiques développés dans les expériences de cette classe; 3° que, quel que soit l'état du métal, pur ou combiné avec différents corps, il conserve toujours sa propriété caractéristique. Les réponses à ces questions sont préparées dans un article spécialement consacré à la recherche du fer et à l'exposition des procédés propres à l'indiquer dans les substances diverses dans lesquelles il existe, soit à l'état de simple mélange ou de combinaison. Et comme des quantités excessivement faibles peuvent communiquer la force magnétique aux corps qui le contiendraient, il était

indispensable d'adopter un procédé propre à en indiquer les quantités les plus faibles. Le précipité caractéristique de ses dissolutions par le cyanure de potassium fournissant un moyen aussi simple qu'efficace pour reconnaître ce métal, il a été adopté par l'auteur après qu'il se fut assuré qu'en formant, avec le précipité étendu d'eau, une colonne transparente de 2 centimètres de longueur, on peut, en recevant un rayon de lumière blanche, rendre sensible au moins un 5 millième de la quantité du fer contenu dans le liquide. C'est par ce procédé qu'on a principalement constaté la présence ou l'absence du fer dans les substances soumises à l'essai magnétique. Toutefois l'on a fait concourir tous les agents propres à favoriser l'action des réactifs, et l'on a soumis chaque analyse à un contrôle exécuté par le moyen d'un liquide d'épreuve composé de persulfate de fer, dont la dose, excessivement petite, prouvait que si ce métal eût existé dans le composé soumis à l'examen, il eût été nécessairement indiqué.

Soixante substances privées de fer par les moyens usités et reconnues chimiquement pures, ont été ainsi préparées et soumises à l'essai magnétique, après avoir reçu la forme allongée qui assure le succès de ces expériences. Parmi ces substances, qui forment un tableau inséré dans le Mémoire, on remarque les suivantes, dont la pureté absolue doit être théoriquement admise, et que d'ailleurs on a constatée par l'expérience : l'eau distillée à l'état de glace, le quartz hyalin d'une limpidité absolue, les carbonate et chlorhydrate d'ammoniaque obtenus par la combinaison de leurs principes composants à l'état de vapeur, le charbon de la fumée des lampes à huile ou des résines pures, le soufre lavé à l'acide chlorhydrique et itérativement sublimé, le camphre plusieurs fois sublimé, la gomme, la cire d'abeille, etc.; on pourrait encore ajouter l'or obtenu du dépôt, l'argent réduit du chlorure, le cuivre préparé par la galvanoplastie. Chacune de ces substances a été placée sur un étrier de pa-

pier très-mince, préalablement purifié et suspendu à un fil de cocon dédoublé, et soumise à l'influence des deux pôles d'un aimant en fer à cheval portant 25 kilogrammes. Relativement à leur manière de se comporter sous l'influence de cette double puissance, elles se sont divisées en deux classes, conformément à l'observation de M. Faraday, déjà reconnues antérieurement par M. Becquerel (1). Les unes se sont placées dans la direction du courant magnétique, les autres transversalement à ce courant. Il n'y a donc pas de substance absolument neutre relativement à la faculté d'acquérir la force magnétique; mais, quelle que soit la direction qu'elles prennent, elle peut toujours être reconnue, et la force acquise déterminée, mesurée même, au moyen des parties de l'appareil qui mesure la torsion.

Revenant à la question de l'universalité du magnétisme et à la spécialité du fer qu'il repousse, l'auteur a discuté les objections proposées contre la distinction des deux modes de magnétisation qui, avec le fait de la polarisation du rayon lumineux sous l'influence du courant magnétique, a fourni un puissant appui à une théorie déjà fondée sur tant de remarquables analogies et de si nombreuses expériences. Il a réfuté le fait des variations dans leur direction, d'aiguilles successivement réduites à des longueurs disproportionnées, qui leur ont été données par la considération de l'impuissance des aimants les plus énergiques d'agir autrement que sur le centre des aiguilles, et par conséquent de leur imprimer une direction autre que la transversale.

En combattant la spécialité magnétique du fer, on n'a pas dissimulé la prééminence très-remarquable de ce métal relativement à la propriété d'acquérir la force magnétique, qu'il manifeste toujours avec une grande énergie, lors même qu'il n'existe qu'en masse excessivement faible. Un article entier est consacré à l'appréciation des variations

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XXXVI, page 337.

dont cette disposition est susceptible par la combinaison de l'oxygène, de plusieurs autres substances, et surtout par le passage du métal à l'état salin dans lequel il est généralement diamagnétique, lors même que les composants du sel ne sont unis entre eux que par une affinité peu énergique. Dans cet examen, on a trouvé qu'une quantité de fer inappréciable aux balances les plus sensibles pouvait être reconnue par le procédé magnétique, et même approximativement indiquée; que cependant, cette force diminuant avec la quantité du métal qui la met en jeu, elle trouve nécessairement sa limite dans l'atténuation extrême dont il est susceptible, et que, quelle que soit la quantité de fer contenue dans un corps, elle est appréciable par le procédé magnétique tant qu'elle l'est par les moyens chimiques.

Des considérations générales et des faits très-nombreux exposés dans ce Mémoire, et de ceux très-nombreux encore qui n'ont pu y trouver place, il résulte :

1°. Que le fer, bien qu'éminemment magnétique, n'est pas le seul corps qui jouisse de cette propriété;

2°. Que sa disposition à acquérir cet état est subordonnée à sa pureté, et varie par sa combinaison;

3°. Enfin, que la force magnétique, agissant sur tous les corps, soit en leur imprimant la direction parallèle au courant, ou transversale à ce courant, le fluide, l'agent magnétique, jouit, comme tous les autres fluides ou agents impondérables, de l'universalité d'influence dans la nature.

Relation d'une expérience entreprise pour déterminer l'influence que le sel, ajouté à la ration, exerce sur le développement du bétail;

Par M. BOUSSINGAULT.

(Communiqué à l'Académie, dans la séance du 23 novembre 1846.)

On sait avec quelle avidité le sel est recherché par les herbivores; aussi, dans les grands pâturages de l'Europe

et de l'Amérique méridionale, on le considère comme indispensable à l'élève du bétail. Cependant, si le plus grand nombre des éleveurs partagent cette opinion, il en est, et à leur tête il faut placer Mathieu de Dombasle, qui contestent l'absolue nécessité du sel pour l'entretien de la race bovine.

Le chlorure de sodium contient un élément, la soude, que l'on retrouve dans tous les fluides animaux. Aussi, au point de vue physiologique, on peut admettre qu'un sel de soude est nécessaire, indispensable même dans l'alimentation, et il devient tout naturel de voir, dans l'usage modéré de cette substance, un puissant moyen hygiénique. C'est dans ces limites que j'ai toujours compris l'utilité du sel marin, et, chaque année, nous en faisons consommer dans nos étables 300 à 400 kilogrammes. Mais ce que je ne comprends pas, ce sont ces opinions exagérées qui ont été émises sur les facultés alimentaires du sel. Je ne crois pas, par exemple, que 3 kilogrammes de foin additionnés de sel nourrissent autant que 4 kilogrammes du même fourrage donnés sans assaisonnement; que, par son intervention dans une ration, 1 kilogramme de sel développe 10 kilogrammes de chair ou de graisse. Au reste, on ne trouve nulle part la preuve de ces assertions, et j'entends par preuve, en matières agricoles, un résultat précis obtenu à l'aide de la balance; mais, comme on ne trouve pas davantage la preuve de l'opinion contraire, j'ai cherché à déterminer, par une expérience directe, quelle est l'influence du sel dans la nutrition du bétail.

J'ai choisi dans nos étables six jeunes taureaux ayant à peu près le même âge et le même poids. Je les ai répartis en deux lots, ainsi qu'il suit :

Lot n° 1.

A, âgé de 8 mois, a pesé à jeun, le 1er octobre.	142 kilogr.
B, âgé de 8 mois.	147
C, âgé de 7 mois.	145
Poids initial du lot n° 1	434

Rationné à 3 pour 100 du poids vivant, ce lot a reçu pour nourriture :

Du 1er au 25 oct. inclusiv., par jour.	13 kil. de foin et regain.
Du 26 octobre au 13 novembre.....	14

Dans les quarante-quatre jours d'expérience, il a été consommé 591 kilogrammes de fourrage : chaque jour ce lot a reçu 102 grammes de sel; par tête, 34 grammes.

Lot n° 2.

A', âgé de 10 mois, a pesé à jeun, le 1er octobre.	140 kilogr.
B', âgé de 8 ½ mois........................	135
C', âgé de 10 ½ mois	132
Poids initial du lot n° 2.....	407

Rationné à 3 pour 100 du poids vivant, ce lot a reçu :

Du 1er au 25 oct. inclusiv., par jour.	12kil,5 de foin et regain.
Du 26 octobre au 13 novembre.....	13kil,5

Dans les quarante-quatre jours, il a été consommé 569 kilogrammes de fourrage.

Le lot n° 2 n'a point reçu de sel.

Le 13 novembre, le lot n° 1, qui avait eu du sel, a pesé :

A,	165 kilogrammes.	Gain en 44 jours...	23 kilogrammes.
B,	158 kilogrammes.	Gain en 44 jours...	11
C,	157 kilogrammes.	Gain en 44 jours...	12
	480 kilogrammes.	Gain total du lot n° 1.	46 kilogrammes.

Le 13 novembre, le lot n° 2, qui n'avait pas eu de sel, a pesé :

A',	146 kilogrammes.	Gain en 44 jours...	6 kilogrammes.
B',	154 kilogrammes.	Gain en 44 jours...	19
C',	152 kilogrammes.	Gain en 44 jours...	20
	452 kilogrammes.	Gain total du lot n° 2.	45 kilogrammes.

On voit, par ces pesées, que le sel ajouté à la ration du lot n° 1 n'a produit aucun effet appréciable sur l'accroisse-

ment du poids vivant, puisque sous l'influence d'un régime alimentaire exactement semblable,

100 kilogr. du lot qui a eu du sel sont devenus.	$110^{kil},6$
100 kilogr. du lot qui n'a pas eu de sel.......	$111^{kil},0$

En d'autres termes :

100 kilogr. de fourrage additionné de sel ont produit..................	$7^{kil},8$ de poids vivant;
100 kilogr. de fourrage non salé ont produit........................	$7^{kil},9$ de poids vivant.

Sans rien préjuger sur l'influence hygiénique que pourrait exercer un usage plus prolongé du sel, je puis affirmer que, pendant la durée de l'expérience dont j'ai l'honneur d'entretenir l'Académie, les deux lots se sont maintenus dans un excellent état de santé. Au reste, afin de pouvoir un jour prononcer avec certitude sur les effets qui résulteraient d'une privation de sel longtemps prolongée, j'ai pris des mesures pour que les taureaux du lot n° 2 ne participent pas aux distributions de sel qui ont lieu dans les étables; on surveillera attentivement l'état sanitaire de ces animaux, on appréciera leurs qualités comme reproducteurs; en un mot, ils resteront en observation jusqu'au moment où ils iront à la boucherie, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'ils aient atteint l'âge de quatre à cinq ans.

Comme on pouvait le prévoir, les animaux qui ont consommé chaque jour 34 grammes de sel ont bu davantage que ceux qui n'en ont point reçu. Voici le résumé de quelques séries d'observations faites à ce sujet.

QUANTITÉ D'EAU BUE par le lot n° 1.		MOYENNE par 24 heures.	QUANTITÉ D'EAU BUE par le lot n° 2.		MOYENNE par 24 heures.
Le 20 oct. soir et 21 mat.	44 lit		Le 20 oct. soir et 21 mat.	20 lit	
Le 21 oct. soir et 22 mat.	43		Le 21 oct. soir et 22 mat.	45	
Le 22 oct. soir et 23 mat.	36	41 lit	Le 22 oct. soir et 23 mat.	31	32 lit
Le 2 nov. soir et 3 mat.	43		Le 2 nov. soir et 3 mat.	32	
Le 3 nov. soir et 4 mat.	32		Le 3 nov. soir et 4 mat.	26	
Le 4 nov. soir et 5 mat.	37		Le 4 nov. soir et 5 mat.	42	
Le 5 nov. soir et 6 mat.	50	40 ½	Le 5 nov. soir et 6 mat.	25	31 ¼
Le 9 nov. soir et 10 mat.	54		Le 9 nov. soir et 10 mat.	37	
Le 10 nov. soir et 11 mat.	31		Le 10 nov. soir et 11 mat.	36	
Le 11 nov. soir et 12 mat.	41	42	Le 11 nov. soir et 12 mat.	33	35 ⅓

On voit que, en moyenne, le lot n° 1, qui a reçu du sel, a bu, en vingt-quatre heures, 41lit,16 d'eau, tandis que le lot n° 2, qui n'en n'a point reçu, n'a bu que 32lit,86; la différence est, par conséquent, de 8lit,30.

Un point important dans certains cas d'alimentation, c'est de faire ingérer la nourriture dans le moins de temps possible. Il convenait donc de constater si le lot auquel on donnait du sel mangeait sa ration avec plus de rapidité que celui auquel on n'en donnait pas.

Temps employé par les deux lots à manger leurs rations (1).

Le lot n° 1, qui a reçu du sel, a consommé :

13 kilogrammes de foin et regain en..	3h 15m
13 kilogrammes de foin en..........	4h 40m
14 kilogrammes de regain en........	2h 40m
14 kilogrammes de foin en	3h 50m
14 kilogrammes de regain en	2h 45m
14 kilogrammes de foin et regain en...	3h 20m
14 kilogrammes de foin en..........	3h 10m
14 kilogrammes de foin en..........	3h 15m

(1) En y comprenant le temps employé à boire.

Le lot n° 2, qui n'a point reçu de sel, a consommé :

12kil 500gr de foin et regain, en	3h 05m;	en supp. une quant. de fourr. égale à celle du n° 1. 3h 13m
12kil 500gr de foin en	4h 20m,	4h 30m
13kil 500gr de regain en	2h 55m,	3h 01m
13kil 500gr de foin en	4h 15m,	4h 25m
13kil 500gr de regain en	2h 50m,	2h 56m
13kil 500gr de foin et regain	3h 05m,	3h 12m
13kil 500gr de foin en	3h 25m,	3h 33m
13kil 500gr de foin en	4h 00m,	4h 09m

Il ressort de ces données qu'une même ration, consommée en 3h 37m par le lot n° 2, était mangée en 3h 22m par le lot n° 1 ; ainsi, le sel aurait développé plus d'appétence, et l'on conçoit dès lors comment cette substance peut agir favorablement dans l'engraissement.

Dans le cours de ces recherches, il est arrivé qu'un jour le regain distribué s'est trouvé de très-mauvaise qualité ; aussi n'a-t-il été mangé qu'avec une extrême répugnance par les soixante têtes de bétail renfermées dans l'étable : toutes, à l'exception du lot n° 1, en ont laissé dans les crèches ; les animaux de ce lot qui recevaient du sel en forte proportion ont consommé leur ration en totalité. J'ai cru devoir rapporter ce fait, parce que c'est une nouvelle preuve à ajouter à celles que l'on possède déjà sur l'utile intervention du sel, lorsqu'il s'agit de faire consommer des fourrages avariés.

En présence des questions qui s'agitent en ce moment, je suis le premier à comprendre toute la gravité du résultat auquel j'ai été conduit par l'observation : aussi l'Académie peut être assurée que rien n'a été négligé pour donner à l'expérience qui fait l'objet de cette communication toutes les garanties désirables d'exactitude. Ces garanties, je les ai trouvées en grande partie dans le zèle et l'activité d'un jeune et habile agronome, M. Eugène Oppermann, qui a bien voulu me seconder dans ces recherches.

La nullité d'action du sel ajouté à la ration sur la production du poids vivant est un fait qui semble en opposition avec le principe physiologique que j'ai rappelé, et qui admet que la soude est essentielle à l'organisme, et par

conséquent indispensable dans l'alimentation. Mais il faut remarquer que, si l'on est généralement d'accord sur la nécessité de la présence d'un sel de soude dans les aliments, on ignore encore la limite de la dose à laquelle ce sel deviendrait insuffisant. Or cette dose peut être telle, que la proportion de sel marin, qui fait partie, comme chacun sait, des substances minérales contenues dans les aliments, soit suffisante, et au delà, pour satisfaire aux exigences de la digestion, surtout quand on n'a pas, comme dans l'engraissement, à surexciter l'appétit. Ce sont ces considérations qui m'ont conduit à déterminer la quantité de sel marin qui préexistait dans le fourrage consommé chaque jour par les animaux qui ont été le sujet de mes observations. Le foin employé provenait des prairies de Durrenbach, situées dans la vallée de la Sauer. Ce fourrage laisse en moyenne 6 pour 100 de cendres, et, dans ces cendres, l'analyse y a indiqué 4,3 pour 100 de chlorure de sodium. Par conséquent, comme la ration moyenne donnée à chaque tête du lot n° 2 était de $4^{kil}31^{gr}$, on trouve que, dans cette ration, il entrait 259 grammes de substances minérales, parmi lesquelles il y avait plus de 11 grammes de sel marin, sans tenir compte d'à peu près 1 gramme du même sel qui existe dans les 11 litres d'eau bus chaque jour par les taureaux. Il paraîtrait que ces 12 grammes de chlorure de sodium sont suffisants pour une pièce de bétail du poids de 150 kilogrammes, puisqu'on n'a pas obtenu un développement plus rapide de poids vivant, en ajoutant à la ration une dose de sel beaucoup plus forte. On ne se fait pas, en général, une idée exacte des principes salins qui entrent dans la constitution des aliments : ainsi une vache laitière, en consommant, par jour, 18 kilogrammes du foin dont il vient d'être question, reçoit avec ce fourrage 46 grammes de sel marin.

On trouve toujours une certaine proportion de chlorure de sodium dans les cendres que laissent les plantes fourragères; mais cette proportion est sujette à de grandes variations qui dépendent probablement de la constitution

géologique du sol, de la nature des engrais et de la qualité des eaux d'irrigation. Cette variation expliquerait peut-être mieux que toutes les raisons qui ont été données jusqu'à présent, la divergence des opinions émises sur les avantages de l'emploi du sel dans les étables. On conçoit, par exemple, que le sel produise un effet très-favorable dans les localités où les fourrages n'en contiennent que peu ou point; et que cet effet soit bien moins prononcé là où les aliments végétaux sont plus abondamment pourvus de sel marin. Il y aurait donc, au point de vue de l'alimentation, de l'intérêt à doser le chlorure de sodium des graines et des plantes fourragères de diverses provenances. Les analyses des cendres que nous possédons aujourd'hui, montrent déjà que certaines rations pourraient être suffisamment riches en sel marin, tandis que d'autres n'en contiendraient qu'une fort minime quantité. C'est ce dont on peut se convaincre en examinant le tableau suivant, dans lequel est indiquée la proportion de chlorure de sodium renfermée dans 100 kilogrammes de substance alimentaire.

Sel marin contenu dans 100 *kilogrammes de grains ou de fourrage.*

	LOCALITÉS.			LOCALITÉS.	
	Alsace.	Allemagn.		Alsace.	Allemagn.
Foin de prairie.....	255 gr	″ gr	Maïs	Traces	″ gr
Trèfle fané.........	261	″	Fèves de marais.	35gr	75
Luzerne fanée... ..	″	169	Pois............	5	14
Pois coupés en fleur..	″	280	Haricots........	6	″
Paille de colza	″	700	Chènevis..	″	5
Paille de froment...	53	50	Graine de lin...	″	69
Paille d'orge.......	″	120	Glands	″	3
Paille d'avoine......	220	8	Pommes de terre.	43	″
Paille de seigle.....	″	30	Betteraves	66	″
Froment..........	″	″	Navets..........	28	″
Avoine	11	″	Topinambours ..	33	″
Seigle	″	″	Pissenlit, en vert.	″	170
Orge	″	″	Choux..........	40	35

On voit, en consultant ce tableau, qu'une tête de bétail consommant par jour 20 kilogrammes de foin prendrait avec cet aliment 51 grammes de sel marin, et qu'elle n'en recevrait plus que 21 grammes si cette ration était remplacée par 50 kilogrammes de pommes de terre. Dans 12 kilogrammes d'avoine, équivalent nutritif de 20 kilogrammes de foin, il n'y aurait plus que 1 gramme de chlorure de sodium ; et la proportion de ce sel deviendrait peut-être inappréciable, si la ration se composait uniquement de seigle ou de maïs.

Il resterait à examiner si le sel marin ne se borne pas à introduire de la soude dans l'organisme et s'il exerce une action spéciale sur le phénomène de la digestion. On sait, par exemple, qu'on peut nourrir pendant plusieurs années des granivores avec du chènevis et du maïs, graines dans les cendres desquelles on rencontre à peine des traces de chlorure de sodium ; mais on sait aussi qu'il est utile d'ajouter du sel marin à ces aliments, quand on les donne à très-fortes doses dans le but de provoquer un engraissement rapide. Au reste, je me propose d'aborder ces questions en étudiant l'influence du sel marin sur la production de la graisse et sur la lactation.

NOTE

Sur un procédé qui permet de reproduire avec une égale perfection, dans une image daguerrienne, les tons brillants et les tons obscurs du modèle ;

PAR MM. BELFIELD-LEFÈVRE ET LÉON FOUCAULT.

(Présenté à l'Académie, dans la séance du 12 octobre 1846.)

Après que M. Daguerre eut fait connaître sa brillante découverte, les amateurs et les artistes n'ont pas tardé à s'apercevoir que la plaque iodée n'est pas apte à reproduire l'image complète de toute espèce de sujets. Il suffit que les

diverses parties d'un même point de vue possèdent des intensités notablement différentes, pour que, dans l'épreuve obtenue avec une plaque iodée, ces parties ne puissent venir simultanément avec des tons correspondant à leurs intensités respectives. Il faut choisir: il faut, ou s'arrêter au point convenable, pour donner aux clairs leur véritable valeur, auquel cas les détails des parties obscures n'apparaîtront pas; ou bien il faut prolonger l'action de la lumière pour favoriser l'apparition de ces détails, et alors les parties claires se confondront les unes avec les autres, et elles seront, comme on dit, brûlées.

L'emploi des substances accélératrices est venu modifier heureusement cet état de choses. En même temps qu'elles permirent d'opérer plus rapidement, elles offrirent à l'expérimentateur des couches sensibles capables d'embrasser des degrés plus éloignés dans l'échelle des tons. Toutefois ces degrés sont encore bien loin d'atteindre ceux mêmes que l'œil de l'homme peut apprécier en même temps. Et si quelque réaction nouvelle peut, sans être favorable à la sensibilité des plaques, augmenter leur aptitude à conserver distincte l'empreinte des tons les plus disparates, il ne sera pas inutile d'y recourir en certains cas. Si, d'ailleurs, le photographiste sait manier habilement ces différentes couches sensibles sans s'adonner exclusivement à la plus impressionnable, il pourra, dans l'exercice de son art, maîtriser et varier ses effets; il pourra, selon les cas, tempérer la dureté d'un soleil trop cru frappant en plein sur des objets inégalement réfléchissants, ou bien rehausser la vigueur d'un sujet uniforme ou manquant de relief.

C'est dans l'intention de concourir à accroître ces ressources que nous nous décidons, M. Belfield et moi, à faire connaître un nouveau mode de préparation de la couche sensible, qui a précisément pour effet de donner aux plaques cette qualité dont nous venons de parler, et qui les rapproche en quelque sorte de la rétine de l'homme.

Notre méthode exige l'emploi de l'iode et du brome, et réussira facilement entre les mains des personnes qui ont l'habitude d'employer ces substances isolément. Elle consiste à polir la plaque et à l'ioder comme à l'ordinaire, puis à lui faire absorber, par un procédé quelconque, une quantité de vapeur de brome égale à trois fois celle que la pratique et l'usage ont reconnue susceptible de communiquer aux plaques le maximum de sensibilité. Tandis que la dose ordinaire de brome ne change pas visiblement la teinte de la couche iodurée, celle que nous recommandons ici lui fait acquérir une teinte foncée d'un violet bleuâtre.

La sensibilité des plaques ainsi surchargées de brome se trouve réduite au tiers de ce qu'elle serait si l'on s'était arrêté à la dose ordinaire, mais elles sont devenues aptes à donner une épreuve complète et détaillée des sujets qui présentent les plus grandes variétés de tons. On en jugera par l'inspection du petit tableau que nous présentons et qui a été fait par un temps de soleil. On y voit à la fois des nuages au ciel, des maisons blanches avec des ombres portées bien transparentes, et des arbres dont le feuillage se dessine par groupes à peu près comme un artiste les aurait indiqués.

Nous recommandons de tripler la quantité de brome, parce que si l'on n'abordait pas franchement ce nouveau dosage, si l'on se tenait en deçà, on serait presque sûr d'obtenir une image complétement voilée; il ne faudrait pas non plus aller au delà, car la plaque aurait de la peine à condenser le mercure, et l'image serait moins apparente

Cette propriété nouvelle et bien constatée qu'un excès de brome communique aux plaques iodées, pourra fournir quelques applications utiles; mais, en outre, il nous a semblé qu'au point de vue physique et chimique, ces faits n'étaient pas sans intérêt; c'est ce qui nous a engagés à les communiquer à l'Académie.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — NOVEMBRE 1846.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.	A MIDI.	à MIDI.
1	759,72	+ 8,9		759,28	+10,8		758,60	+10,9		758,40	+ 6,6		+11,5	+ 8,1	Couvert............	N. E.
2	758,76	+ 8,3		758,43	+12,9		758,00	+14,0		758,94	+ 8,6		+14,0	+ 6,1	Beau............	E.
3	760,73	+ 7,4		760,61	+11,8		760,48	+14,1		761,52	+ 8,3		+14,2	+ 5,8	Très-beau	S. E.
4	762,69	+ 5,6		762,65	+10,0		761,91	+12,3		763,04	+ 5,5		+12,1	+ 4,6	Beau............	S. E.
5	763,75	+ 3,0		763,36	+ 4,4		762,65	+ 5,4		762,42	+ 3,6		+ 5,4	+ 2,5	Couvert............	E.
6	762,33	+ 4,1		762,29	+ 4,8		761,70	+ 4,8		762,21	+ 4,1		+ 4,9	+ 2,7	Couvert............	E.
7	763,52	+ 2,2		763,78	+ 3,8		763,50	+ 4,8		764,78	+ 4,7		+ 5,1	+ 1,5	Brouillard humide...	E. S. E.
8	766,03	+ 1,7		766,29	+ 3,3		766,01	+ 4,1		766,65	+ 1,9		+ 4,7	+ 1,5	Brouillard épais......	N. N. E.
9	767,81	+ 1,5		767,65	+ 2,2		767,08	+ 2,8		767,35	+ 1,0		+ 2,9	+ 1,1	Couvert............	N. E.
10	765,30	+ 2,7		763,91	+ 5,3		762,22	+ 6,8		761,18	+ 5,0		+ 6,8	+ 0,7	Beau............	N. E. fort.
11	761,38	+ 2,2		761,57	+ 4,6		761,27	+ 5,8		761,73	+ 2,1		+ 6,8	+ 1,7	Beau............	N. E.
12	763,03	+ 0,9		763,12	+ 4,6		762,65	+ 5,9		763,73	— 0,6		+ 6,2	— 0,6	Très-beau..........	N. N. E.
13	763,49	+ 0,8		762,86	+ 4,7		763,17	+ 6,0		763,08	+ 3,0		+ 6,6	— 0,5	Quelq. légers nuages.	N. E.
14	763,38	+ 0,7		763,04	+ 4,0		762,35	+ 5,6		762,71	+ 0,6		+ 5,7	— 1,3	Beau...	E.
15	761,82	0,0		760,99	+ 1,1		760,58	+ 1,9		760,98	+ 0,5		+ 1,9	— 1,6	Couvert.	E.
16	762,21	— 0,4		762,45	— 0,2		762,14	+ 0,3		761,62	— 0,2		+ 0,5	— 0,6	Couvert	S. E.
17	759,46	— 0,4		758,69	+ 1,8		757,75	+ 2,9		757,04	+ 5,5		+ 5,6	— 1,6	Couvert............	E. S. E.
18	756,76	+ 9,0		756,11	+10,0		754,94	+10,5		755,23	+ 7,3		+10,7	+ 5,7	Couvert............	S.
19	757,16	+ 9,1		757,81	+11,9		758,25	+11,6		758,40	+ 7,6		+12,6	+ 6,4	Quelques nuages......	S. S. O.
20	750,85	+ 7,2		748,90	+10,8		747,90	+11,2		750,72	+ 8,3		+12,1	+ 5,3	Très-nuageux.........	S. S. E.
21	755,17	+ 7,3		754,82	+ 9,4		753,74	+10,3		752,89	+ 9,1		+10,2	+ 6,4	Couvert............	S. S. O.
22	748,64	+ 9,5		748,56	+11,4		746,69	+10,8		750,95	+ 6,0		+11,7	+ 7,9	Nuageux............	S. O.
23	756,64	+ 9,2		756,57	+ 9,8		756,06	+10,8		754,78	+10,5		+10,9	+ 6,4	Couvert	O. S. O.
24	752,36	+11,0		751,51	+11,7		750,27	+12,4		752,80	+13,8		+14,1	+10,2	Couvert............	S. O. assez f.
25	752,53	+11,8		750,50	+13,3		748,34	+13,5		744,76	+14,2		+14,5	+11,7	Couvert............	S. S. O.
26	744,88	+ 9,9		744,04	+12,2		742,58	+11,1		741,32	+ 8,4		+14,4	+ 9,0	Nuageux............	S. S. O.
27	740,98	+ 7,2		740,68	+ 9,3		740,35	+ 9,3		741,17	+ 7,5		+ 9,5	+ 6,5	Couvert............	S. S. O.
28	742,40	+ 7,2		742,60	+ 6,1		742,53	+ 7,0		745,15	+ 5,6		+ 7,0	+ 6,6	Pluie............	S. O.
29	749,90	+ 1,7		750,57	+ 4,3		750,98	+ 4,5		751,14	+ 3,2		+ 5,5	+ 1,6	Beau............	O.
30	752,65	+ 0,9		753,30	+ 2,1		752,75	+ 3,2		753,66	+ 1,2		+ 3,2	+ 0,8	Nuageux............	N. E.
1	[illegible]	[illegible]		762,83	+ 6,9		[illegible]	+ 8,0		762,65	+ 4,9		+ 8,2	+ 3,6	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.

NOTE SUR L'ÉLASTICITÉ ET SUR LA COHÉSION DES DIFFÉRENTES ESPÈCES DE VERRE;

PAR MM. E. CHEVANDIER, directeur de la manufacture des glaces de Cirey, ET G. WERTHEIM.

(Présentée à l'Académie des Sciences, dans la séance du 2 juin 1845.)

On n'a encore fait que peu de recherches sur les propriétés mécaniques du verre, à cause, sans doute, du petit nombre d'applications pour lesquelles elles auraient pu servir. Nous n'avons trouvé à cet égard d'autres nombres que ceux qui résultent des expériences de Savart et de celles de MM. Colladon et Sturm.

MM. Colladon et Sturm donnent, pour le coefficient d'élasticité d'une baguette de verre de provenance inconnue, le nombre 10000. Nous avons calculé les nombres résultant des expériences de Savart; ils varient de 6009 à 6055. Les différences ne sont pas moindres pour la vitesse du son dans le verre: d'après Savart, elle varie de 15,39 à 16,28; d'après Chladni, elle serait de 17. Mais ces auteurs ont négligé d'indiquer l'espèce de verre sur laquelle ils ont opéré, et le degré de précision du calibrage des verges employées: cette dernière considération est de la plus grande importance dans des expériences de ce genre; car nous avons constaté, dès le commencement de nos recherches, que les verges étirées et non calibrées, que l'on emploie ordinairement, présentent des différences suffisantes pour expliquer le désaccord des résultats cités plus haut.

En effet, nous avons fait tirer des verges de verre à vitres et de verre à glaces de 10 à 12 mètres de longueur; nous avons choisi, dans ces verges, les morceaux les plus réguliers de 1 à 2 mètres de longueur. Dix de ces morceaux en verre à vitres nous ont donné, pour la vitesse du son, des nombres variant entre 14,75 et 17,19. Six verges pa-

reilles de verre à glaces nous ont donné de même des nombres compris entre 14,04 et 17,41.

Pour reconnaître si ces différences étaient dues au calibrage, nous avons converti une partie de ces verges rondes en tringles carrées, parfaitement régulières, au moyen de machines d'une grande précision qui étaient à notre disposition. Nous sommes arrivés ainsi à des résultats qui ne varient plus entre eux, pour le verre à vitres, que de 16,58 à 16,76; et pour le verre à glaces, de 15,70 à 16,02. Les détails des nombres et leurs éléments sont compris dans le tableau joint à cette Note.

Pour calibrer ainsi des verges de verre, il est indispensable de commencer par les recuire, ce qui, du reste, offre cet avantage, de les mettre, lorsque l'opération est faite avec soin, dans des conditions identiques relativement à la vitesse du refroidissement. Nous avons profité de cette circonstance pour rechercher si le recuit modifie l'élasticité, et dans quel sens. Les tringles non recuites ne pouvant être calibrées, il eût été impossible de déterminer les nombres absolus de la vitesse du son; aussi nous sommes-nous contentés de comparer entre eux les nombres de vibrations des mêmes tringles avant et après le recuit. Nous avons ainsi trouvé :

ESPÈCES DE VERRE	LONGUEUR des verges.	NOMBRE DE VIBRATIONS	
		avant le recuit.	après le recuit.
Verre à vitres........	m 2,299	2582	2593
Id...............	2,137	2740	2791
Id...............	1,500	2685	2667
Id...............	1,800	2844	2844
Id...............	1,108	2676	2701
Verre à glaces........	1,407	2502	2502
Id...............	1,300	2614	2662
Id...............	1,300	2727	2773
Id...............	1,148	2333	2370

Il y a donc, en général, par l'effet du recuit une petite augmentation du nombre de vibrations, et par suite une légère élévation du coefficient d'élasticité.

La méthode que nous avons employée dans ces recherches est, à peu de chose près, la même que celle qu'a décrite précédemment l'un de nous, dans ses Mémoires sur les propriétés mécaniques des métaux et des alliages.

Après avoir déterminé la densité des verges avant et après le recuit, nous avons pris le nombre de vibrations longitudinales correspondant à chaque tringle calibrée et en avons déduit la vitesse du son et le coefficient d'élasticité au moyen des formules connues; nous avons cherché ensuite à arriver à la même détermination au moyen de l'allongement produit par une certaine charge, et mesuré avec le cathétomètre : mais la roideur du verre, sa facilité à se rompre par un effort transversal, la difficulté qu'on éprouve à fixer les tringles dans une position parfaitement verticale, et la petitesse de l'allongement élastique qu'elles peuvent subir, rendent ces expériences très-difficiles; aussi nous sommes-nous bornés à un petit nombre de résultats, suffisants toutefois pour confirmer la loi trouvée antérieurement, que le coefficient d'élasticité déduit de l'allongement est inférieur à celui qu'on obtient au moyen des vibrations longitudinales.

Les verres que nous avons employés proviennent : le verre à vitres, de la manufacture de Saint-Quirin; le verre à glaces, de la manufacture de Cirey; le verre à gobeletterie, de la manufacture de Valérysthal; et le cristal, de la manufacture de Baccarat.

Relativement à la densité, il était intéressant de rechercher si pour des creusets différents et des morceaux de différentes épaisseurs elle resterait la même; c'est ce qu'il nous a été facile de faire pour le verre à vitres et le verre à glaces dont nous avions le plus d'échantillons à notre disposition.

Voici les résultats auxquels nous sommes arrivés :

ESPÈCES DE VERRE.	DENSITÉ avant le recuit.	DENSITÉ après le recuit.
Verre à vitres étiré	2,519	2,524
	2,513	2,523
	2,518	2,523
Verre à glaces étiré	2,452	2,467
	2,463	2,465
	2,447	2,472
Verre à glaces coulé	"	2,465

Ces nombres prouvent que les tringles d'un même verre provenant de différents creusets ont sensiblement la même densité, surtout après le recuit; on peut en conclure, ce qui du reste résultera de tous les chiffres compris dans le tableau ci-après, que le recuit produit une certaine condensation; cela tendrait à prouver que, dans le verre non recuit, les couches intérieures sont dans un état de dilatation forcée.

Le tableau suivant contient le résumé de toutes nos expériences, qui n'ont porté que sur des tringles parfaitement dressées et calibrées; les sections transversales ont été déterminées par la méthode des pesées.

Tableau général des expériences.

ESPÈCES DE VERRE.	LONGUEUR des verges en mètres.	SECTION en millimètr. carrés.	DENSITÉ avant le recuit.	DENSITÉ après le recuit.	NOMBRE de vibrations doubles par seconde.	VITESSE du son, celle dans l'air étant prise pour unité.	COEFFICIENT d'élasticité déduit des vibrations longitud. en kilogr. par millim. carré de section.	RÉSISTANCE à la rupture par extension en kilogrammes par millimètre carré de section.
Verre à vitres	1,668	78,31			1651,6	16,584	7810	1,847
Id.	1,566	27,07	2,517	2,523	1777,7	16,759	7975	1,680
Id.	1,000	50,00			2782,6	16,750	7967	"
Verre à glaces étiré	0,775	95,67			3422,5	15,967	7081	"
Id. coulé	2,991	165,07			882,8	15,894	7008	1,424
Id. coulé	2,495	123,00	2,454	2,467	1066,7	16,020	7120	1,327
Id. coulé	1,662	165,07			1590,0	15,908	7020	1,448
Id. coulé	1,325	165,07			1969,2	15,707	6844	"
Verre à gobeletterie commun (1)	2,261	123,00	2,447	2,448	1158,4	15,766	6848	0,831
Id. commun (à base de soude)	2,437	122,95	2,455	2,455	1097,6	16.104	7165	0,935 1,098
Id. fin (à base de soude)	1,408	79.83	2,430	2,435	1868,6	15,837	6873	1,026
Id. fin (à base de soude)	1,327	85,54	2,432	2,437	1984,5	15,852	6892	1,110

Tableau général des expériences. (Suite.)

ESPÈCES DE VERRE.	LONGUEUR des verges en mètres.	SECTION en millimètr. carrés.	DENSITÉ avant le recuit.	DENSITÉ après le recuit.	NOMBRE de vibrations doubles par seconde.	VITESSE du son, celle dans l'air étant prise pour unité.	COEFFICIENT d'élasticité déduit des vibrations longitud. en kilogr. par millim. carré de section.	RÉSISTANCE à la rupture par extension en kilogrammes par millimètre carré de section.
Verre à gobeletterie commun. (à base de potasse.)	1,481	93,72	2,453	2,459	1753,4	15,632	6763	0,774
Id. commun (à base de potasse.)	1,422	96,61	2,453	2,460	1855,1	15,879	6980	0,983
Id. commun (à base de potasse.)	1,001	96,61	2,453	2,460	2585,8	15,581	6720	"
Id. fin (à base de potasse.)	1,762	90,08	2,452	2,454	1488,4	15,787	6883	1,261
Id. opalin	1,087	134,49	2,513	2,525	2285,7	14,950	6356	trop cassant pour être soumis à l'extension.
Id. opalin	0,922	133,73	2,513	2,525	2694,7	14,956	6356	trop cassant pour être soumis à l'extension.
Id. violet	1,283	102,00	2,556	2,559	2031,8	15,692	7080	0,848
Id. violet	1,072	"	2,556	2,561	2461,6	15,884	7275	"
Cristal blanc	1,870	182,35	3,326	3,330	1084,8	12,211	5588	0,741
Id. violet	1,383	176,70	3,241	3,250	1467,9	12,220	5462	0,652
Id. bleu	2,135	204,06	3,372	3,374	934,3	12,008	5475	0,652
Id. bleu	1,074	"	3,361	3,357	1839,1	11,890	5341	"
Id. vert	1,284	199,92	3,311	3,315	1580,2	12,214	5565	0,617
Id. vert	0,951	"	3,311	3,321	2105,3	12,052	5429	"

Il résulte de ce tableau, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, que la densité du verre augmente en général avec le recuit, et que cette augmentation est, en moyenne, de 0,0045. Ce fait n'est pas sans quelque intérêt lorsqu'on le rapproche de celui observé par M. Deville, que le verre obtenu en fondant une lave vitreuse a une pesanteur spécifique moindre que cette lave elle-même. La différence relevée par lui est du même ordre que celle que nous avons trouvée, et se produit dans des circonstances analogues, puisque le refroidissement des laves s'opère lentement comme celui des verres recuits artificiellement.

En moyenne, nous avons trouvé :

ESPÈCES DE VERRE.	COEFFICIENT d'élasticité déduit de la vitesse du son.	COHÉSION.
Pour le verre à vitres..........	7917	1,763
Pour le verre à glaces..................	7015	1,400
Pour le verre à gobeletterie non coloré	6890	1,002
Pour le cristal blanc et coloré.........	5477	0,665

On voit que la forte proportion de plomb qui entre dans le cristal abaisse très-notablement le coefficient d'élasticité ainsi que la résistance à la rupture, et qu'en outre il masque presque complétement l'influence des principes colorants.

Pour les différents verres, le coefficient d'élasticité et la cohésion décroissent dans le même ordre, et cet ordre est précisément en rapport avec l'emploi de ces différentes espèces de verre ; car, sans connaître leurs propriétés mécaniques, on est arrivé, par la pratique, à employer pour les vitres le verre le plus résistant et le plus élastique, et pour les glaces, celui qui le suit de près ; tandis que pour

les objets de moindre dimension, on a adopté des verres qui possèdent ces propriétés à un degré moins élevé.

Ajoutons que la loi de la proportionnalité inverse entre les longueurs des tringles et leurs nombres de vibrations longitudinales a été de nouveau confirmée par nos expériences, qui nous semblent bien concluantes sous ce rapport, puisqu'elles ont été faites sur une matière aussi homogène que le verre, et sur des verges assez longues pour produire des sons relativement graves, et faciles à déterminer exactement.

En effet, en multipliant la longueur des tringles en verre à vitres par les nombres de vibrations correspondantes, on obtient les nombres

2755, 2784, 2783.

Les verres à glaces donnent les nombres

2652, 2640, 2661, 2642, 2609;

et il en est de même pour les autres espèces de verre. Cette loi fondamentale, qui a été contestée par quelques auteurs, nous semble donc parfaitement établie.

Il y a un fait intéressant que nous avons été à même de constater pendant l'étude des vibrations longitudinales: c'est la facilité avec laquelle se produit dans le verre l'octave grave du son qui appartient à la verge vibrant librement dans toute sa longueur; cela a surtout lieu pour les verres très-denses, tels que le cristal. Ce son, qui est dû, suivant Savart, à la coexistence des vibrations longitudinales et transversales, se produit souvent avec une telle intensité, que les verges se rompent par l'effet des vibrations; il arrive même dans les verres très-cassants, tels que les verres opalins, que la rupture a lieu par la séparation brusque de la partie de la verge sur laquelle le doigt n'agit pas pour produire les vibrations: elle ne peut donc être attribuée qu'à ces vibrations elles-mêmes.

Il nous reste à donner les coefficients d'élasticité trouvés par allongement pour quelques-uns des verres examinés et à les comparer à ceux qui résultent des vibrations. On verra que ces derniers sont toujours plus forts que les premiers.

ESPÈCES DE VERRE.		COEFFICIENT D'ÉLASTICITÉ	
		par les vibrations.	par l'allongement.
Verre à glaces		6841	6183
Verre à gobeletterie commun..	à base de soude.	7165	6722
Verre à gobeletterie fin.		6892	6040
Verre à gobeletterie violet..............		7080	5000

Conclusions.

1°. La densité de toutes les espèces de verre augmente, en moyenne, de 0,0045 par l'effet du recuit;

2°. Le coefficient d'élasticité augmente par le recuit en même temps que la densité;

3°. Pour une même espèce de verre, les nombres de vibrations longitudinales sont exactement en raison inverse des longueurs;

4°. Les allongements conduisent à des coefficients d'élasticité moindres qne ceux qui résultent des vibrations;

5°. Il n'y a de différence, ni pour la densité, ni pour l'élasticité, entre le verre coulé et le verre étiré, pourvu qu'il ait été recuit;

6°. Les différentes espèces de verre se suivent dans le même ordre qu'on les range d'après leur coefficient d'élasticité, ou d'après leur résistance à la rupture: les verres les plus élastiques sont donc en même temps doués de la plus grande cohésion;

7°. Le plomb diminue notablement l'élasticité et la cohésion du verre;

8°. La coloration du verre ordinaire en violet par le

manganèse augmente son élasticité; au contraire, pour le cristal, la coloration en violet, en bleu et en vert, par le manganèse, le cobalt et le cuivre, n'en change pas sensiblement les propriétes mécaniques (1).

DE L'ACTION DES MÉDICAMENTS SUR L'ÉCONOMIE ANIMALE; permanence de l'antimoine dans les organes vivants;

PAR M. E. MILLON.

(Présenté à l'Académie des Sciences, dans la séance du 22 juin 1846.)

En étudiant l'élimination de l'antimoine administré sous forme d'émétique, nous avons eu, M. Laveran et moi, l'occasion de signaler le séjour persistant du métal dans les organes, et sa sortie après un temps assez long.

Cette première observation permettant d'attribuer à l'économie la faculté de retenir certains principes étrangers à la composition des organes au delà de toutes les limites de temps connues jusqu'ici, il devenait nécessaire de suivre et d'examiner davantage ces limites.

La médecine légale s'y trouvait fortement intéressée. La pathologie n'y est pas indifférente non plus; elle constate tous les jours le retentissement prolongé de l'intoxication; elle doit enregistrer, avec une égale curiosité, les faits qui établissent en toute évidence qu'une petite quantité métallique s'installe au milieu de nos tissus, y demeure en permanence, et se transmet, comme on le verra, de la femelle aux petits.

Pour observer le séjour de l'antimoine dans les conditions nouvelles que j'indique, les cas pathologiques ne suffisaient plus. L'émétique a donc été administré à des chiens. Six chiens ont été logés et nourris de manière à supporter une assez longue captivité; leurs aliments quotidiens recevaient une addition de quelques grains d'émétique.

---

(1) *Voyez* la *Note supplémentaire* au Mémoire de MM. Chevandier et Wertheim, page 252.

Cette première administration de l'émétique a servi : 1° à comparer la valeur des différentes méthodes proposées pour la recherche de l'antimoine qui a pénétré dans les tissus ; 2° à établir la distribution du métal dans les différents organes où il s'est introduit ; 3° à constater sa permanence dans des limites de temps modérément prolongées, mais suffisantes pour autoriser une nouvelle expérience dans laquelle il devenait nécessaire de nourrir six autres chiens pendant plusieurs mois.

Les chiens qu'on sacrifie pendant la première semaine de l'administration retiennent de l'antimoine dans le foie, le cœur, la chair musculaire, les membranes intestinales et les poumons. Le cerveau, les os et les graisses sont exempts de toute pénétration métallique. Au bout de quinze, vingt et vingt-cinq jours, la distribution du métal est la même, et sa quantité ne diminue pas très-sensiblement. Il faut ajouter que, dans ces premiers temps de l'inoculation antimoniale, la proportion qu'absorbe le foie est comparativement énorme : 600 grammes des différents tissus où l'antimoine se retrouve fournissent à peine autant de taches que 100 grammes du foie.

Ces premiers résultats m'autorisaient pleinement à reprendre l'expérience sur six autres chiens, et à les entretenir pendant plusieurs mois.

Mais, avant d'entrer dans les détails de cette nouvelle expérience qui m'ont paru assez intéressants pour être relatés, je décrirai la méthode à laquelle je me suis arrêté pour découvrir l'antimoine fixé dans les tissus.

Cette méthode repose sur l'emploi de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse ; en les faisant agir successivement, on parvient à désagréger presque entièrement les matières organiques. On précipite l'antimoine sur une lame mince d'étain ; on redissout les deux métaux et on porte la dissolution dans l'appareil de Marsh.

Voici, d'ailleurs, la description minutieuse de la manière d'opérer.

On pèse 50 à 200 grammes de tissu à détruire, foie, intestins ou chair musculaire; on le divise à l'état frais, on l'introduit dans un ballon de verre d'un litre, puis on ajoute de l'acide chlorhydrique pur et fumant jusqu'à ce qu'on en ait pris en poids la moitié de la matière organique. On abandonne le mélange sur un bain de sable chaud, qui ne doit pas néanmoins mettre l'acide en ébullition. Après cinq ou six heures de digestion, on chauffe davantage, et, dès que le liquide bout, on y fait tomber du chlorate de potasse par petites pincées. On ajoute ainsi 15 à 16 grammes de chlorate par 100 grammes de matières; cette addition, qui se fait en agitant le ballon, doit durer quinze minutes environ.

Dès que le chlorate est introduit, on filtre la liqueur bouillante; le filtre retient une matière jaune ou brune, résinoïde, insoluble, variable suivant la nature des tissus. On lave le filtre et le produit insoluble dans un peu d'eau distillée, puis on plonge une lame d'étain dans la liqueur filtrée qui est limpide et souvent incolore. Si l'antimoine est abondant, l'étain noircit fortement; dans le cas contraire, il se ternit à peine et se recouvre de quelques points noirs. Quoi qu'il en soit, après un séjour de vingt-quatre heures dans la liqueur acide, on sépare l'étain qui trempait, on l'introduit dans un petit flacon et on l'arrose d'une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour le dissoudre à froid après quelques heures de contact. Si quelques parcelles noirâtres demeurent indissoutes, on décante, et, à l'aide de quelques gouttes d'acide nitrique, on en opère la dissolution; on les mêle ensuite à la masse dissoute.

La quantité d'étain dissous ne doit pas être trop forte, mais on peut la réduire autant qu'on veut par des précipitations successives sur des lames d'étain de peu de surface (1).

---

(1) Cette méthode se rapproche de celle qui a été proposée par MM. Frésénius et Babo, pour retrouver toute espèce de poison métallique; mais

Je passe maintenant aux six chiens destinés à être nourris pendant plusieurs mois, après l'ingestion de l'émétique.

Le 8 janvier, ces animaux ont été mis à un régime qui consistait en pain et débris de viande.

Leur ration était arrosée tous les jours avec une dissolution d'émétique. Chaque chien devait, en raison de la dose commune, recevoir pour sa part 4 décigrammes de tartre stibié par jour.

Dans le commencement, les chiens témoignèrent un vif appétit, qui s'était visiblement accru par la présence du nouveau condiment; mais bientôt on eut lieu d'observer sur eux des effets inverses. Leur voracité fit place à un dégoût prononcé, et, le 24 janvier, deux chiens refusèrent leur portion d'aliments. La proportion d'antimoine fut diminuée de moitié; mais le 18 janvier l'émétique dut être supprimé : les chiens ne touchaient plus à leur nourriture, et tous étaient déjà d'une maigreur très-marquée.

Ainsi, ce régime antimonial, qui dura dix jours, fournit à chaque chien environ 3 grammes d'émétique.

Lorsque les aliments stibiés eurent été remplacés par les aliments ordinaires, quatre chiens se remirent à manger et reprirent peu à peu leur premier état; mais il y en eut deux qui ne purent résister aux effets de l'intoxication métallique, ils tombèrent dans une inappétence complète, arrivèrent à une consomption extrême, et, le 3 février, l'un d'eux mourut. Tout son corps était réduit au dernier degré d'amaigrissement : les organes ne dénotaient aucune altération bien apparente; le foie seul, devenu friable, était remarquable par son volume. Il fut pesé, et, comparé au poids total du corps, on trouva le rapport de 1 à 12.

Comme cette relation m'a paru intéressante à noter, je

---

je ne suis point arrivé à un résultat aussi général dans l'emploi du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique. J'ai tenté à plusieurs reprises de l'appliquer à la recherche de l'arsenic; mais les résultats que j'ai obtenus dans ce dernier cas ne m'ont pas satisfait.

dirai de suite que, sur d'autres chiens bien portants, on a trouvé entre le foie et la masse du corps les rapports suivants :

1 : 32
1 : 40
1 : 24

Quant à la dissémination de l'antimoine dans les tissus de ce premier chien, elle était générale, mais sans aucune élection pour tel ou tel organe : le foie, la chair musculaire, les membranes intestinales, le poumon, le cerveau, tout était également envahi. L'animal avait succombé à une sorte de diathèse antimoniale.

Le second chien résista quelques jours de plus ; mais, le 10 février, il mourut. Durant les derniers jours, il fut pris d'un tremblement nerveux continuel ; les membres postérieurs étaient aussi atteints d'une manière particulière. Ils manquaient tout à coup dans la marche, et à tout moment l'animal s'arrêtait brusquement. Les organes ne présentèrent encore aucune altération bien saillante. Le foie, comme précédemment, friable et volumineux, était, avec la masse du corps, dans le rapport de 1 à 10.

L'antimoine était aussi répandu partout, mais le cerveau en avait condensé une quantité comparativement plus forte que celle des autres organes.

L'observation fut alors restreinte aux quatre chiens qui survivaient. Au bout d'une vingtaine de jours, ils furent rétablis ; leur appétit et leur vivacité naturelle reparurent. L'un d'eux se sauva et fut ainsi soustrait à tout examen ultérieur ; un autre mourut subitement : son autopsie fit reconnaître que sa mort devait être attribuée à un lombric énorme qui avait sans doute perforé l'intestin pour passer dans la cavité péritonéale, où il fut trouvé. La recherche de l'antimoine permit, dans ce dernier cas, de constater une distribution toute particulière. Le métal existait en proportion notable dans le foie et dans la graisse, mais il

s'était surtout accumulé dans les os. Il faut noter avec soin que ce chien succombait à un véritable accident, six semaines après toute ingestion antimoniale, et qu'il avait déjà engraissé beaucoup : l'antimoine s'était, par conséquent, logé dans les organes où son séjour est compatible avec l'exercice régulier de toutes les fonctions. Cette remarque acquiert une valeur toute particulière, si l'on tient compte d'une distribution tout à fait analogue chez les deux chiens qui ont pu être conservés, et qui ont été sacrifiés, l'un après trois mois et demi, l'autre après quatre mois révolus. Je dois déclarer de suite que le métal y fut retrouvé dans une proportion aussi forte que chez les animaux qui avaient succombé à l'époque la plus rapprochée de l'administration de l'émétique.

L'Académie jugera de l'abondance par quelques échantillons de taches métalliques que je mets sous ses yeux.

Le chien tué trois mois et demi après qu'on eut cessé toute administration stibiée, avait surtout condensé l'antimoine dans la graisse. Le foie en contenait, ainsi que les os et tous les autres tissus ; mais 50 grammes de graisse en ont fourni autant que 500 grammes des autres tissus réunis.

Le rapport du foie à la masse était redevenu comme à l'état normal, de 1 à 27.

Chez le chien qui, depuis quatre mois entiers, n'avait plus pris d'émétique, le métal s'était accumulé dans les os : le foie en contenait aussi beaucoup : tous les autres tissus n'en ont donné que fort peu. 100 grammes d'os ont fourni assez de métal pour recouvrir de taches métalliques parfaites la surface de trois godets de porcelaine de 10 centimètres de diamètre. Le foie avait repris un volume relatif de 1 à 24.

Je terminerai l'exposition de ces faits qui attestent si hautement la permanence de l'antimoine dans les tissus vivants, en mentionnant une jeune chienne qui prit de l'émétique durant cinq jours, quinze jours environ avant

de faire ses petits. Ceux-ci vinrent à terme et furent sacrifiés, ainsi que la chienne ; le foie des petits chiens contenait une quantité notable d'antimoine (1).

Les conclusions qu'il faut tirer des expériences qui précèdent me semblent faciles à déduire.

Les unes apportent à certaines questions de la médecine légale des éléments nouveaux dont la valeur sera vivement sentie ; les autres sont plutôt du domaine de la pathologie.

Bien que l'antimoine semble s'organiser, on ne saurait affirmer encore qu'il se fixe à jamais dans nos tissus ; il ne faut pas non plus déclarer d'avance que les faits de permanence qui se sont révélés dans l'administration de l'émétique s'étendront à d'autres poisons métalliques. Attendons l'expérience. Mais, pour affirmer qu'un métal provient d'une ingestion récente, pour préciser son origine et fixer le moment de son introduction dans l'économie, il faut attendre aussi ; il faut se remettre à l'œuvre et varier l'expérience.

Quant à la distribution organique de l'antimoine, j'ai été frappé de ses rapports avec les résultats physiologiques qui ont été mentionnés précédemment.

L'antimoine pénètre-t-il simultanément dans tous les organes essentiels, les poumons, le cerveau, les parois intestinales ; l'animal succombe à l'intoxication, et semble mourir partout à la fois, en réduisant ses tissus au dernier degré de l'émaciation.

L'antimoine a-t-il été condensé dans le cerveau ; même

---

(1) Chez la chienne, le rapport du foie au corps était 1 : 17 ; chez les petits, au nombre de cinq, le rapport était :

1 : 20
1 : 24
1 : 20
1 : 17
1 : 20

atteinte à la vie générale, mais la mort frappe au milieu d'un cortége de symptômes nerveux qui indiquent le siége principal du poison.

Que le métal, au contraire, arrive à des organes moins sensibles ou d'une sympathie moins générale, à des tissus qui vivent lentement et tacitement, au système cellulaire ou osseux, et les effets du poison s'effaceront; on pourra croire à son élimination ou à son absence.

Cette page nouvelle de l'intoxication antimoniale ne fait-elle pas soupçonner des conditions analogues dans les maladies saturnines? serait-ce par une localisation spéciale que des organisations privilégiées échappent aux efforts toxiques du plomb? et la concentration des signes morbides sur l'abdomen, sur le système nerveux ou sur les membres, n'indique-t-elle pas que le plomb occupe alors des régions correspondantes?

C'est une voie de rapprochements nombreux qui s'ouvre pour toutes les affections où la présence de principes nuisibles, étrangers à l'économie normale, se soupçonne aujourd'hui plutôt qu'elle ne se démontre.

Le développement énorme du foie, à la suite de l'administration de l'émétique, est aussi un fait qui ne saurait passer inaperçu. La percussion des organes est aujourd'hui pratiquée par des mains si habiles, qu'on ne peut tarder à savoir si l'administration fréquente de l'antimoine coïncide aussi, chez l'homme, avec un développement rapide du foie (1).

(1) Certains éleveurs d'oies de Strasbourg achètent mystérieusement du sulfure d'antimoine : auraient-ils reconnu, les premiers, l'influence des préparations antimoniales sur le développement du foie, qu'ils savent rendre si rapide chez les oies destinées à la confection de leurs pâtés? La permanence de l'antimoine serait ainsi une découverte dont les honneurs reviendraient, en partie, à la gastronomie.

RECHERCHES CHIMIQUES SUR LES PROPRIÉTÉS ET LA COMPOSITION DE L'ACÉTAL;

PAR M. J.-S. STAS,

Membre de l'Académie royale de Belgique.

En soumettant l'alcool aqueux à l'action simultanée de l'air et du noir de platine, M. D¨bereiner (1) découvrit, en 1833, un liquide particulier, auquel il donna le nom d'éther oxygéné (*Sauerstoffaether*). M. Liebig en fit l'examen, et désigna sous le nom d'*acétal* le liquide qu'il en retira et dont le point d'ébullition, suivant lui, était fixe à 95 degrés centigrades. Ses résultats analytiques le conduisirent à la formule

$$C^8H^9O^3 \ (2).$$

M. Berzelius et lui considérèrent ce corps comme de l'*éther acétique tribasique*,

$$2(C^8H^9O^3) = 3\,C^4H^5O,\ C^4H^3O^3.$$

Lors de la découverte de l'aldéhyde, l'acétal fut assez généralement regardé comme une combinaison d'éther et d'aldéhyde, ou, ce qui revient au même, comme formé de 2 molécules d'éther, dont l'une aurait perdu 1 d'hydrogène et gagné 1 d'oxygène.

En comparant la composition de l'acétal à celle de l'acide butyrique hydraté, on remarque que le premier corps ne diffère du second que par 1 hydrogène en plus et 1 oxygène en moins :

$$C^8H^9O^3 - H + O = C^8H^8O^4.$$

D'après cette comparaison, l'acétal, soumis à une cause

---

(1) Voyez *Journal de Pharmacie*, année 1833, tome XIX, page 351.

(2) Dans tous mes calculs, je me suis servi du poids atomique 75,0 pour le carbone, et 12,5 pour l'hydrogène.

déshydrogénante et oxydante, pourrait bien se convertir en acide butyrique.

L'espoir de voir réaliser cette transformation me détermina à soumettre cette matière à un nouvel examen. Malheureusement je ne tardai pas à m'apercevoir que l'étude de l'acétal restait à faire, et que la composition que M. Liebig avait assignée à ce corps pourrait fort bien ne pas être exacte.

L'illustre chimiste allemand prescrit (1), pour la préparation de l'acétal, de mettre le liquide obtenu au moyen du procédé de Döbereiner, en contact avec du chlorure de calcium, qu'on renouvelle tant qu'il est mouillé, et de distiller ensuite la liqueur décantée, en ayant soin d'observer le point d'ébullition; dès qu'il a atteint 94 degrés, le liquide qui distille est de l'acétal pur.

J'ai suivi exactement ces prescriptions, et j'ai obtenu un produit qui, soumis à une distillation nouvelle, ne m'a pas présenté de point d'ébullition fixe. Le liquide recueilli à 95 degrés recommence à bouillir à 88 degrés, et la température monte successivement et finit par atteindre 108 degrés, et quelquefois même 110 degrés.

La matière distillée à 88 degrés se réduit de plus de moitié sous l'influence d'une solution aqueuse et concentrée de potasse caustique. Cette action a lieu au bout de quelques heures et sans le contact de l'air. La portion recueillie à 104 degrés et au-dessus n'éprouve, sans le contact de l'air, aucune altération appréciable de la part de la solution alcaline.

La solution potassée, provenant du traitement du premier produit, reste incolore; saturée d'acide carbonique, puis évaporée dans le vide, elle laisse un résidu qui cède

---

(1) Voyez son *Traité de Chimie organique*, tome I, page 380, édit. de Paris, 1840.

à l'alcool anhydre un sel blanc très-soluble dans l
précipitant l'azotate d'argent en lamelles blanches e
crées, et qui n'est autre chose que de l'*acétate de pot*
sans trace *de formiate*.

Ces faits prouvent que l'acétal décrit par M. Liebig
un mélange au moins de deux matières : l'une est de l'é
acétique, l'autre est de l'acétal proprement dit et co
rable au *méthylal* de M. Malaguti, comme j'essayer
le démontrer plus bas.

Avant de présenter les propriétés de l'acétal, je dois
par quel moyen on peut se le procurer d'une mani
rapide, certaine, et d'une composition constante.

Je crois ces détails nécessaires, parce que certains c
mistes doutent encore de l'existence de ce corps.

On prend des fragments de pierre ponce, lavée à l'aci
chlorhydrique, puis calcinée au rouge; on les humect
d'alcool à peu près anhydre, et on les introduit dans u
ballon de 40 à 50 litres de capacité. Ce ballon doit être
col court, mais assez large pour pouvoir y passer la main et le bras. On dispose sur la pierre ponce autant de capsules de verre que le ballon peut en contenir; ces capsules doivent être aussi plates que possible et recouvertes d'une couche mince de noir de platine. On couvre le col d'un plan de verre parfaitement dressé et on abandonne le tout à lui-même dans un lieu dont la température est au moins 20 degrés, jusqu'à ce que tout l'alcool à peu près se soit converti en acide acétique. Alors on fait arriver au fond du ballon 1 à 2 litres d'alcool à 60 centièmes; on couvre de nouveau le col de son plan, et on laisse le tout au repos et à la même température que précédemment. Au bout de quinze à vingt jours, et en ayant la précaution de donner de temps à autre accès à l'air, on remarque que le liquide qui se trouve au-dessous de la pierre ponce, car il est important que la pierre ponce ne soit jamais complétement

rte de liquide; on remarque, dis-je, que le liquide nt plus ou moins visqueux : sa consistance, en le ver-, rappelle celle de l'acide sulfurique concentré.

cette époque, on extrait le liquide et on le remplace une quantité équivalente d'alcool à 60 centièmes. nd on a réuni ainsi quelques litres de liquide très-e, on le neutralise par du carbonate de potasse et on issout autant de chlorure de calcium qu'il peut en ndre. L'acétate de potasse desséché peut fort bien rem-er le chlorure de calcium; dans ce cas même, il est tile de saturer ce liquide par du carbonate de cette base.

Quelle que soit la matière au moyen de laquelle on a uré la liqueur, on la soumet avec précaution à la distil-tion, en ne recueillant que le premier quart du produit s un récipient soigneusement refroidi.

Le liquide distillé est saturé par du chlorure de calcium fondu, qui en sépare immédiatement une quantité très-notable d'un fluide très-volatil et d'une odeur très-suffo-cante.

On enlève celui-ci au moyen d'une pipette et on ajoute avec précaution de l'eau à la solution saline, aussi long-temps que ce corps en sépare une nouvelle quantité du fluide éthéré, qui est réunie à celle déjà obtenue. Par une distillation ménagée de la solution de chlorure de calcium, on parvient encore à en extraire une petite partie de la matière organique.

Comme M. Liebig l'avait déjà remarqué, la substance ainsi séparée est un mélange d'aldéhyde, d'éther acétique, d'alcool et d'acétal.

Pour en isoler ce dernier corps, on y ajoute du chlorure de calcium en poudre aussi longtemps que celui-ci s'y liquéfie. Arrivé à ce terme, le liquide est décanté dans une cornue, munie de son récipient. On la place dans un bain d'eau à une température croissante, mais constamment inférieure au point d'ébullition du liquide qu'elle contient,

et on l'y maintient jusqu'à ce que le fluide qui distille ne réduise plus l'acétate ammoniacal d'argent. La matière résidue dépouillée d'aldéhyde (mais contenant encore de l'éther acétique et de l'alcool mêlés à l'acétal) est mise en contact avec un grand excès de solution très-concentrée de potasse caustique, qui détruit complétement l'éther acétique qui s'y trouve. En opérant sur une cinquantaine de grammes de matière et en agitant très-souvent le mélange, il faut deux à trois jours d'action pour décomposer la dernière portion de l'éther.

Maintenant il ne reste qu'à laver une ou deux fois l'acétal avec son volume d'eau, à le mettre en digestion avec du chlorure de calcium récemment fondu et à le distiller, pour l'avoir complétement pur.

La distillation de ce corps dans de fort petites cornues présente des difficultés, si on n'a pas soin d'y verser préalablement du mercure sec, ou bien une certaine quantité de fils très-fins de platine.

On comprendra aisément que je ne suis parvenu qu'après des tâtonnements au procédé que je viens de décrire. Cette observation expliquera pourquoi les produits analysés n'ont pas tous été obtenus par ce moyen.

Quoi qu'il en soit, l'acétal ainsi obtenu est un liquide éthéré, incolore, assez fluide, mais bien moins que l'éther auquel on l'a comparé. Il présente une odeur suave particulière, sa saveur est fraîche et laisse un arrière-goût prononcé de noisette. Sa densité est de 0,821 à 22°,4. Sous la pression de $0^{m},768$, il bout entre 104 et 106 degrés.

L'eau, à la température de 25 degrés, en dissout environ la dix-huitième partie de son volume, et ce liquide en prend d'autant moins que la température est plus élevée (1). Le

---

(1) J'ai été à même de reconnaître cette propriété remarquable à un grand nombre de matières organiques; j'aurai bientôt l'honneur de présenter à l'Académie mes observations à ce sujet.

chlorure de calcium et en général tous les sels fort solubles séparent l'acétal de cette solution.

L'éther et l'alcool le dissolvent en toute proportion; le chlorure de calcium ne le sépare de la solution alcoolique qu'autant qu'on y ajoute de l'eau. L'aldéhyde, comme M. Liebig l'a observé, présente le même phénomène.

Dans l'air sec ou humide, il m'a paru se conserver sans altération.

Sous l'influence du noir de platine ou de l'air, il se transforme très-rapidement, d'abord en aldéhyde, puis en acide acétique concentré. L'action est extraordinairement rapide quand le noir de platine est humecté.

Les matières oxydantes en général produisent le même effet. Ainsi l'acide azotique dilué fournit d'abord de l'aldéhyde, puis de l'acide acétique; l'acide chromique ne donne que de l'acide acétique.

Une solution d'acétate d'argent ammoniacal est sans action sur lui à toute température.

Hors du contact de l'air, la potasse et la soude en solutions saturées, les alcalis solides, la chaux potassée n'ont aucune influence sur lui, ni à une basse température, ni à une température élevée.

L'acide sulfurique le dissout d'abord, puis le décompose en le noircissant.

Le chlore l'attaque, lui enlève de l'hydrogène et produit des corps chlorés que le temps ne m'a pas encore permis d'étudier.

Son analyse a donné les résultats suivants :

Acétal purifié en faisant réagir à plusieurs reprises du chlorure de calcium sur le liquide brut, et en soumettant le produit obtenu à des distillations successives. Il bout de 104 à 105 degrés.

I. $0^{gr},290$ de matière ont fourni 0,309 d'eau et 0,642 d'acide carbonique.

De l'acétal bouillant à 103 degrés est dissous dans l'eau, et la solution, après quarante-huit heures d'action, est saturée par du chlorure de calcium; le liquide surnageant est décanté et mis, pendant quinze jours, en contact avec le chlorure de calcium fondu. Il bout à 104 degrés.

II. $0^{gr},274$ de matière ont donné 0,296 d'eau et 0,610 d'acide carbonique.

Une partie du produit précédent est soumis, pendant dix-huit jours, à l'action d'une solution saturée de potasse caustique. La matière, restant parfaitement limpide et incolore, est décantée, lavée à l'eau, desséchée par du chlorure de calcium fondu et puis est distillée. Elle commence à bouillir à 103 et finit à 106 degrés.

III. $0^{gr},261$ de matière bouillant à 106 degrés ont produit 0,281 d'eau et 0,583 d'acide carbonique.

Acétal obtenu par l'action d'une solution de potasse sur le liquide brut débarrassé d'aldéhyde au moyen de la chaleur.

IV. $0^{gr},325$ de matière bouillant à 105 degrés ont fourni 0,351 d'eau et 0,724 d'acide carbonique.

Ces résultats donnent :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone......	60,40	60,72	60,92	60,74
Hydrogène....	11,83	11,99	11,98	11,98
Oxygène......	27,77	27,29	27,10	27,28
	100,00	100,00	100,00	100,00

En comparant la composition de ce corps à celle de l'alcool, on remarque que, sous l'influence de l'oxygène de l'air et du noir de platine, l'esprit-de-vin a perdu le tiers de son oxygène et les deux neuvièmes de son hydrogène; ces quantités équivalent à 1 oxygène et 2 hydrogène, comme il est facile de s'en assurer.

D'après ce qui précède, la formule la plus simple qui

puisse représenter la composition de l'acétal est

$$C^6H^7O^2;$$

elle fournit, en effet :

C^6.........	450,0	61,01
H^7.........	87,5	11,85
O^2	200,0	27,14
	737,5	100,00

Ces calculs se confondent avec les résultats des analyses. Si cette formule représente réellement l'équivalent de l'acétal, 1 $\frac{1}{2}$ molécule d'alcool a concouru à la formation de ce corps ; ce qui me paraît fort peu probable : il est plus rationnel donc de doubler la formule et d'admettre que l'acétal prend naissance aux dépens de 3 molécules d'alcool qui perdent 2 équivalents d'eau et 2 équivalents d'hydrogène. Elle devient alors

$$C^{12}H^{14}O^4.$$

Afin de donner quelques probabilités de plus à cette manière de voir, j'ai pris la densité de vapeur de l'acétal.

Voici les résultats que j'ai obtenus :

I. Le produit est le même que celui qui a servi à l'analyse n° II :

Volume de la vapeur......... ...	$189^{cc},5$
Température de la vapeur......	155 degrés cent.
Baromètre réduit à 0 degré......	$0^m,7625$
Mercure soulevé..............	$0^m,135$
Poids du liquide dans l'ampoule...	$0^{gr},5195$
D'où le poids du litre...........	$= 5^{gr},189$
Et la densité............	$= 4,069$

Pendant l'opération, j'ai vu se détacher quelques bulles d'air ou de vapeur du fond de la cloche, ce qui a dû diminuer la densité de la vapeur.

La matière introduite dans le ballon est la même que celle qui a été analysée n° III.

Excès du poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air.............	$0^{gr},502$
Baromètre..........	$0^{m},7645$
Température de l'air..................	$21^{\circ},5$ centigr.
Température de la vapeur..............	135 degr. cent.
Capacité du ballon déterm. au moyen de la pesée du ballon plein d'air et plein d'eau.	$203^{cc},15$
Air resté........................	o
D'où le poids du litre.....	$= 5^{gr},423$
Et la densité........................	$= 4,240$

Même liquide que dans la précédente opération, et même ballon :

Excès du poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air.........	$0^{gr},435$
Température de l'air..................	$21^{\circ},5$
Température de la vapeur..............	160 deg. cent.
Pression..........................	$0^{m},764$
Capacité du ballon....................	$203^{cc},15$
Air resté.............	o
D'où le poids du litre................	$= 5^{gr},2569$
Et la densité..	$= 4,114$

La formule

$$C^{12}H^{14}O^{4}$$

donne :

C^{12}.......	9,9648
H^{14}..	1,9390
O^{4}.......	4,4228
	16,3266

Or, en admettant que l'acétal produit, comme la plupart des matières organiques, 4 volumes de vapeur, on a

$$\frac{16,3266}{4} = 4,0817;$$

ce qui est d'accord avec les résultats obtenus, de manière que $C^{12}H^{14}O^{4}$ exprime réellement l'équivalent de ce corps.

Examinons maintenant de quelle manière on peut envisager sa constitution.

L'acétal peut être représenté par une combinaison de 2 molécules d'éther avec 1 molécule d'aldéhyde.

En effet

$$C^{12}H^{14}O^{4} = 2(C^{4}H^{5}O), C^{4}H^{4}O^{2}.$$

Sa transformation en aldéhyde et en acide acétique s'explique aisément par cette hypothèse. Cependant l'inaction de la potasse semble exclure de ce corps l'existence de l'aldéhyde tout formé. A une température inférieure à 100 degrés, cette substance, sous l'influence des alcalis, se détruit en se résinifiant; par une chaleur élevée, elle se convertit, par le même agent, en acide acétique. L'acétal, comme je l'ai indiqué plus haut, ne possède ni l'une ni l'autre de ces propriétés. La manière de se conduire, par rapport à l'oxyde d'argent et à l'azotate d'argent ammoniacal, me paraît aussi contraire à l'admission de l'existence de l'aldéhyde dans l'acétal. Ces considérations me portent à le considérer comme une molécule unique. Elle peut dériver soit par la condensation de 3 molécules d'éther, soit par la condensation de 3 molécules d'alcool.

En supposant que ce corps provienne de l'éther, il faudrait admettre que, par substitution, il perdrait 1 équivalent d'hydrogène et gagnerait en échange 1 équivalent d'oxygène; il ne contiendrait ainsi ni éther ni aldéhyde, mais une cause oxydante pourrait le convertir en l'une ou l'autre de ces matières.

De cette manière l'acétal pourrait être rapproché de l'élaldéhyde, qui provient de la condensation de 3 molécules d'aldéhyde. Ces deux corps d'ailleurs, à leur état normal, appartiennent au même groupe moléculaire; il est même probable que le second dérive toujours du premier.

En admettant cette hypothèse, et en partant d'une triple molécule, on a:

$C^{12}H^{15}O^{3}$	éléther inconnu.
$C^{12}H^{14}O^{3}$ O	acétal.
$C^{12}H^{13}O^{3}$ O^{2}	inconnu.
$C^{12}H^{12}O^{3}$ O^{3}	élaldéhyde.

Si les formules que je viens de tracer ne sont pas un jeu de l'esprit, si elles expriment réellement la constitution de l'acétal et de l'élaldéhyde, on peut espérer de découvrir un jour l'éléther et le corps intermédiaire entre l'acétal et l'élaldéhyde.

La constitution de l'acétal est, dans ce cas, comparable à celle du méthylal de M. Malaguti; M. Regnault a donné de celle-ci une interprétation analogue à celle que je viens d'exposer pour l'acétal. Quelles que soient les probabilités que présente cette hypothèse, je ne puis cependant l'admettre, et je pense plutôt que l'acétal dérive directement de la condensation de 3 molécules d'alcool en une seule qui perd 2 équivalents d'hydrogène et 2 équivalents d'eau.

En effet

$$C^{12}H^{18}O^{6} - 2H - 2HO = C^{12}H^{14}O^{4}.$$

Voici les raisons qui m'y déterminent. J'ai observé que les causes qui donnent naissance à l'acétal ne sont pas toujours des causes oxydantes; ainsi, j'ai constaté que ce corps se produit par l'action du chlore sur l'alcool, que c'est même le produit principal, aussi longtemps que le chlore n'agit pas par substitution. Cette découverte va jeter un grand jour sur la réaction encore si obscure du chlore sur l'esprit-de-vin. On sait, en effet, que, malgré les tentatives faites par un grand nombre de chimistes distingués, ce point de l'histoire de l'alcool reste encore à éclaircir. Aussi me proposé-je de reprendre ce sujet quand l'état de l'atmosphère le permettra.

Malgré la longueur de cette Notice, je ne puis laisser à l'état de simple assertion la production de l'acétal par cette voie; je vais, le plus brièvement possible, en donner la démonstration.

Pour l'obtenir, il suffit de faire passer un courant de chlore dans de l'alcool à 80 centièmes et refroidi à 10 ou 15 degrés. On cesse l'action quand il commence à se produire des corps chlorés par substitution; ce qu'il est facile de reconnaître, car alors l'alcool se trouble par l'addition de l'eau. On soumet alors la masse, qui est devenue très-acide, à la distillation, et on ne recueille que le premier quart du produit. Ce produit est neutralisé au moyen de la craie, et, à l'aide d'une nouvelle distillation, on en retire encore un quart. La matière obtenue est mise en contact avec du chlorure de calcium fondu qui en sépare immédiatement une grande quantité d'un fluide très-volatil, qui contient, comme l'acétal brut ordinaire, de l'aldéhyde, de l'éther acétique et de l'alcool. A l'aide d'une nouvelle quantité de chlorure de calcium fondu, on enlève le plus possible d'alcool et d'éther acétique. On termine la purification du produit par le procédé que j'ai indiqué pour l'acétal fourni par le noir de platine.

Par ce moyen, on obtient un liquide qui jouit de toutes les propriétés de l'acétal; il présente la même odeur et saveur; sa densité est égale à 0,825 à 19 degrés. Il bout à 105 degrés. Il fournit par oxydation d'abord de l'aldéhyde, puis de l'acide acétique.

I. $0^{gr},294$ de cette matière produisent à l'analyse 0,316 d'eau et 0,656 d'acide carbonique.

Ces résultats donnent :

Carbone	60,80
Hydrogène....	11,92
Oxygène......	27,28
	100,00

ce qui est parfaitement d'accord avec les autres analyses de l'acétal et avec la formule

$$C^{12}H^{14}O^{4}.$$

Ainsi le chlore agit sur l'alcool comme un corps déshydrogénant et déshydratant :

$$C^{12}H^{18}O^{6} + 2Ch - 2HO = C^{12}H^{14}O^{4} + 2ChH + 2HO.$$

En admettant que l'acétal résulte de l'union de 2 molécules d'éther et de 1 molécule d'aldéhyde, sa production au moyen du chlore peut encore s'expliquer ; car

$$\left.\begin{array}{l} C^{4}H^{6}O^{2} + 2Ch = 2ChH + C^{4}H^{4}O^{2} \\ 2C^{4}H^{6}O^{2} - 2HO = 2HO + 2C^{4}H^{5}O \end{array}\right\} = C^{12}H^{14}O^{4}.$$

Mais, comme je l'ai déjà dit, les réactions de cette matière organique me semblent en exclure la présence de l'aldéhyde.

RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS SULFURÉES DU MÉTHYLE;

PAR M. AUGUSTE CAHOURS.

SECOND MÉMOIRE.

Dans un Mémoire, lu récemment à l'Académie royale des Sciences de Danemark, M. William-Christian Zeise a fait voir que l'iode, en réagissant sur une dissolution alcoolique de xanthate de potasse, décomposait ce sel en donnant naissance à un iodure alcalin, à un dépôt de soufre et à la production d'une huile pesante, qui n'est autre qu'un éther composé, résultant de l'union de 1 molécule d'oxyde d'éthyle et de 1 molécule de sulfure de carbone. Cette combinaison éthérée serait au xanthate de potasse ce que l'éther carbonique est au carbovinate de la même base.

La découverte de l'éther sulfocarbonique est un fait intéressant qui vient apporter une nouvelle preuve en faveur

de l'analogie qui existe entre l'acide carbonique et le sulfure de carbone ; mais comment expliquer la réaction qui donne naissance au nouveau composé? car il devrait se produire de l'oxyde de carbone, et M. Zeise, en répétant plusieurs fois la préparation de ce corps, n'a jamais observé le moindre dégagement gazeux. Ce savant fut alors conduit à penser que l'oxyde de carbone à l'état naissant pourrait bien s'unir à l'iode pour former une combinaison analogue au phosgène (acide chlorocarbonique), combinaison qu'il n'a pu toutefois isoler.

M'occupant en ce moment de l'étude des combinaisons sulfurées du méthyle, j'ai dû nécessairement rechercher l'homologue de l'éther sulfocarbonique de M. Zeise. En me plaçant dans des conditions toutes semblables à celles que ce chimiste a décrites, je me suis procuré l'éther sulfocarbométhylique, avec la plus grande facilité, dans un état de pureté parfaite, ainsi qu'on pourra s'en convaincre par les données analytiques que je vais faire connaître.

Lorsqu'on dissout du sulfocarbométhylate de potasse dans de l'esprit-de-bois, et qu'on ajoute à ce liquide de l'iode en poudre fine, la température s'élève, et, si l'on n'a pas soin de bien refroidir, on observe un dégagement gazeux abondant. Le gaz recueilli possède une odeur d'acide sulfhydrique assez prononcée ; agité avec une dissolution d'acétate de plomb, il la colore fortement en noir ; une dissolution aqueuse de potasse n'en absorbe qu'une faible proportion et laisse un résidu gazeux incolore, inodore, brûlant avec une flamme bleue et précipitant alors abondamment l'eau de chaux, caractères qui appartiennent évidemment à l'oxyde de carbone. Il se sépare, en outre, de l'iodure de potassium, du soufre parfaitement cristallisé et une huile brune pesante qui, purifiée par deux ou trois distillations, m'a donné l'éther sulfocarbométhylique entièrement pur. La réaction qui donne naissance à ces produits est des plus simples et peut s'expliquer nettement au moyen de l'équa-

tion suivante :

$$C^4S^4, C^4H^6O, KO + I^2 = I^2K + S^2 + C^2O + C^2S^2, C^4H^6O.$$

L'éther sulfocarbométhylique obtenu par la méthode que nous venons de décrire et purifié par la distillation présente les propriétés suivantes. C'est un liquide très-mobile de couleur légèrement ambrée, plus pesant que l'eau; sa densité est de 1,143 à la température de 15 degrés. Il bout vers 170 à 172 degrés et distille sans altération. Son odeur est excessivement forte, tenace et présente quelque chose d'aromatique. Refroidi à quelques degrés au-dessous de zéro, il ne se solidifie pas. Sa vapeur s'enflamme par l'approche d'un corps en ignition et brûle avec une flamme claire et lumineuse, en répandant une forte odeur d'acide sulfureux.

Lorsqu'on fait digérer une petite quantité de cet éther dans une dissolution alcoolique de potasse, et qu'on abandonne le mélange à lui-même pendant quelques heures, on voit se précipiter peu à peu une poudre blanche, qui n'est autre que du carbonate de potasse; l'alcool retient en dissolution du mercaptan méthylique facile à reconnaître par son action sur les oxydes de plomb, d'or et de mercure. Si l'on abandonne le mélange à lui-même pendant quelques jours, il se forme, en outre, du sulfocarbométhylate de potasse. La formation du mercaptan méthylique est facile à expliquer au moyen de l'équation suivante :

$$C^2S^2, C^4H^6O + KO, H^2O = C^2O^2, KO + C^4H^8S^2.$$

L'éther sulfocarbométhylique est attaqué par le chlore, même à la lumière diffuse, en produisant une substance fort nettement cristallisée, d'une couleur jaune d'ambre. Sous l'influence d'un excès de chlore et de la radiation solaire, les cristaux disparaissent pour faire place à un liquide jaunâtre; en épuisant l'action, il se dépose sur les parois du vase des cristaux aiguillés.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},677$ de matière ont donné 0,315 d'eau et 0,746 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},646$ du même produit ont donné 0,298 d'eau et 0,706 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},540$ du même produit ont donné 2,049 de sulfate de baryte, soit 0,2825 de soufre ou 52,31 pour 100.

IV. $0^{gr},807$ d'un second échantillon m'ont donné 0,369 d'eau et 0,876 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.		Théorie.	
Carbone......	30,04	29,80	"	29,60	C^6....	225,0	29,51
Hydrogène....	5,17	5,12	"	5,07	H^6....	37,5	4,92
Soufre........	"	"	52,31	"	S^2....	400,0	52,46
Oxygène......	"	"	"	"	O....	100,0	13,11
						762,5	100,00

Afin de contrôler la formule précédente, j'ai pris la densité de vapeur de l'acide sulfocarbométhylique; j'ai obtenu les résultats suivants :

Température de l'air...........	14 degrés.
Température de la vapeur.......	234 degrés.
Excès de poids du ballon.......	$0^{gr},298$
Capacité du ballon.............	165 centim. cubes.
Baromètre......................	$0^{m},773$
Air restant....................	0

On déduit de là, pour le poids du litre de vapeur, le nombre 5,542; et, par suite, pour la densité cherchée, 4,266. En supposant que le groupement moléculaire de ce composé fût analogue à celui de l'éther carbonique, c'est-à-dire que sa molécule représentât 2 volumes de vapeur, le calcul donnerait 4,234, nombre qui diffère fort peu, comme on voit, de celui que fournit l'expérience directe.

L'existence d'une combinaison de sulfure de carbone et d'oxyde de méthyle une fois bien constatée, j'entrepris d'obtenir la combinaison du sulfure de carbone avec le sulfure de méthyle; j'y suis parvenu par l'emploi du procédé suivant : on prend une dissolution concentrée de sulfométhylate de chaux qu'on mêle avec une dissolution également concentrée de sulfocarbonate de sulfure de potassium; on introduit ce mélange dans une cornue munie d'un récipient bitubulé, puis on chauffe doucement le vase distillatoire. On recueille alors, dans le récipient, un liquide jaunâtre huileux pesant, qui se précipite au fond de l'eau, qui passe en même temps à la distillation. Si l'on rectifie cette matière huileuse, après l'avoir séchée sur du chlorure de calcium, on observe que son point d'ébullition n'est pas fixe; mais la partie qui distille vers 200 degrés est la plus abondante. En soumettant ce liquide à deux ou trois rectifications ménagées, on obtient un produit sensiblement pur. Le liquide, ainsi purifié, possède une couleur jaunâtre; sa densité est de 1,159 à la température de 18 degrés. Il bout vers 204 à 205 degrés; il est à peine soluble dans l'eau; l'alcool et l'éther le dissolvent en toute proportion.

Le brome réagit très-vivement sur cette substance et la transforme entièrement en une matière cristallisée de couleur orangée, qui présente la plus parfaite ressemblance avec le bichromate de potasse; celle-ci ne se dissout ni dans l'eau ni dans l'alcool. L'éther la dissout à peine; la dissolution évaporée dans le vide à la température ordinaire l'abandonne sous forme de fines aiguilles d'un jaune orangé qui présentent beaucoup d'éclat. Ce produit, ainsi que l'analyse le constate, résulte de la substitution de 1 molécule de brome à 1 molécule d'hydrogène.

Le chlore l'attaque vivement, en donnant pareillement des produits dérivés par substitution.

L'acide nitrique, de concentration moyenne, l'attaque à

l'aide de la chaleur, en dégageant d'abondantes vapeurs rutilantes et donnant naissance à une forte proportion d'acide sulfurique.

Une dissolution alcoolique de potasse le décompose en produisant du xanthate de potasse et une huile pesante qui paraît être du bisulfure de méthyle.

L'acide sulfurique concentré le dissout, l'eau le précipite de cette dissolution.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},901$ d'un premier échantillon m'ont donné 0,368 d'eau et 0,872 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},603$ du même échantillon m'ont donné 0,250 d'eau et 0,585 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},579$ d'un second échantillon m'ont donné 0,234 d'eau et 0,565 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},329$ du même produit m'ont donné 1,655 de sulfate de baryte, soit 0,228 de soufre.

V. $0^{gr},952$ du même produit m'ont donné 0,379 d'eau et 0,928 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Théorie.		
Carbone...	26,39	26,50	26,61	"	26,64	C^6...	225,0	26,09
Hydrogène.	4,54	4,61	4,48	"	4,41	H^6...	37,5	4,35
Soufre....	"	"	"	69,30	"	S^4...	600,0	69,56
							862,5	100,00

Afin de contrôler les résultats précédents et dans le but de fixer l'équivalent de cette substance, j'ai pris la densité de sa vapeur, ce qui m'a conduit aux résultats suivants :

Température de l'air...........	18 degrés.
Température de la vapeur.......	279 degrés.
Excès de poids du ballon.......	$0^{gr},500$
Capacité du ballon	275 centim. cubes.
Baromètre...................	$0^{m},764$
Air restant..................	0

On déduit de là, pour le poids du litre, le nombre 6,039, et, par suite, pour la densité cherchée, 4,650.

En supposant que la molécule de ce corps présentât un groupement moléculaire analogue à celui de l'éther sulfocarbométhylique, c'est-à-dire qu'elle fût susceptible de fournir 2 volumes de vapeur, le calcul donnerait 4,785, nombre qui, quoique différant un peu de celui qui donne l'expérience directe, semble néanmoins indiquer que la substance précédente est bien une combinaison de sulfure de carbone et de sulfure de méthyle.

L'oxyde de méthyle C^4H^6O peut donc s'unir en deux proportions au sulfure de carbone pour constituer les composés

$$C^2S^2, C^4H^6O \quad \text{et} \quad 2C^2S^2, C^4H^6O, MO,$$

qui correspondent à l'éther carbonique

$$C^2O^2, C^8H^{10}O$$

et ux carbovinates

$$2C^2O^2, C^8H^{10}O, MO.$$

Le monosulfure de méthyle C^4H^6S, correspondant de l'oxyde C^4H^6O, peut, à son tour, s'unir au sulfure de carbone, ainsi que nous venons de le voir, pour former le composé

$$C^2S^2, C^4H^6S.$$

Resterait à rechercher la combinaison $2C^2S^2, C^4H^6S$. J'ai vainement tenté, jusqu'à présent, de produire aucun des sels formés par cet acide dont l'existence est néanmoins des plus probables. Les deux combinaisons, dont je viens de faire connaître l'existence, sont donc deux véritables éthers composés sulfurés qui se comportent à la manière des éthers composés oxygénés, ainsi qu'on peut s'en convaincre par la comparaison des deux équations suivantes; ainsi l'on a

$$\underset{\text{Éther carbonique.}}{C^2O^2, C^8H^{10}O} + KO, H^2O = C^2O^2, KO + \underset{\text{Alcool.}}{C^8H^{12}O^2};$$

$$\underset{\text{Éther sulfocarbométhylique.}}{C^2S^2, C^4H^6O} + KO, H^2O = C^2O^2, KO + \underset{\text{Mercaptan méthylique.}}{C^4H^8S^2}.$$

En se plaçant dans des conditions convenables, on parviendra sans doute à produire d'autres combinaisons analogues, dont l'étude comparée à celle des combinaisons oxygénées correspondantes ne pourra manquer de fournir des résultats intéressants.

SUR UN SECOND ET NOUVEAU MÉTAL QU'ON RENCONTRE DANS LE TANTALITE DE BAVIÈRE.

PAR M. HENRI ROSE.

(Traduit des *Annales de Poggendorff*, tome LXIX, page 118.)

J'ai prouvé, dans mon Mémoire (1) sur la composition de l'acide tantalique, qu'on retire du tantalite de Bodenmais, en Bavière, que ce corps est composé de deux acides. L'un de ces acides se distingue d'une manière si frappante de tous les oxydes métalliques connus, que je n'ai pas hésité à le regarder comme un oxyde d'un nouveau métal, que j'ai appelé *niobium*. Cet acide, à l'état pur, se comporte en effet, dans ses combinaisons, d'une manière si différente de l'acide tantalique, que, même dans un examen superficiel, on le distingue facilement et avec certitude de ce dernier. Je n'ai communiqué, dans ce Mémoire, que les résultats les plus remarquables de mon travail, me réservant de le développer dans des Mémoires subséquents.

Je ne me suis pas prononcé positivement, dans le Mémoire mentionné, sur la nature du second acide, qu'on rencontre, avec l'acide niobique, dans le minerai de Bavière; j'ai dit seulement qu'il présentait une grande analogie avec l'acide tantalique qu'on retire du tantalite de Finlande, et que mon intention était d'en traiter plus amplement dans un prochain Mémoire.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XIII, page 350.

La séparation des deux acides, au moyen du procédé que j'ai employé antérieurement, est très-difficile et très-pénible. Présumant que le soi-disant acide tantalique retiré du tantalite de Bavière contient une substance particulière, et ayant tenté en vain plusieurs procédés pour l'isoler, j'ai réussi à effectuer cette séparation d'une manière approximative, en mélangeant l'acide avec du charbon, exposant le tout à la chaleur et à un courant de chlore. L'acide se change alors en un chlorure jaune, facilement fusible et volatil, et en un chlorure blanc, infusible et peu volatil. Les chlorures, mis séparément en contact avec de l'eau, se changent en acides métalliques et en acide chlorhydrique. Les deux acides sont insolubles dans l'acide chlorhydrique; on les débarrasse de ce dernier en portant le tout à l'ébullition et en lavant le dépôt formé avec de l'eau.

L'acide retiré du chlorure blanc, infusible, fut de nouveau mélangé avec du charbon et exposé à un courant de chlore; il a fourni encore du chlorure jaune et du chlorure blanc, mais la quantité du premier était moins considérable dans cette opération que dans la première. Cependant cette opération, répétée bien souvent avec un acide retiré du chlorure blanc, ne m'a jamais donné un chlorure tout à fait incolore et exempt de chlorure jaune; j'ai remarqué seulement que le chlorure blanc n'est qu'en partie complétement volatil. Si on le débarrasse, par la sublimation, du chlorure jaune et d'un dépôt blanc non volatil, il donne à la fin un acide qui, mélangé avec du charbon et exposé à un courant de chlore, fournit un chlorure presque incolore et complétement volatil. J'ai trouvé que ce chlorure était du chlorure de niobium.

Le dépôt blanc, mélangé avec du charbon et traité par un courant de chlore, a donné une grande quantité de chlorure jaune qu'on a séparé par la sublimation, et un résidu blanc non volatil. Le résidu, traité de nouveau par le

charbon et le chlore, a donné les mêmes produits. En comparant la manière dont se comporte ce chlorure avec les effets que présente le chlorure obtenu en traitant, par un courant de chlore, un mélange de charbon et d'acide tantalique pur (retiré du tantalite de Finlande), j'ai remarqué que ce dernier donne bien un chlorure jaune semblable et un résidu blanc non volatil, mais qu'il le donne en quantité bien moins considérable. On peut même empêcher complétement la production de ce dernier, si, pendant la préparation de ce chlorure de tantale, on évite toutes traces d'humidité et l'accès de l'air atmosphérique : du reste, ce chlorure jaune, sublimé, retiré du minerai de Bavière, ressemblait beaucoup au chlorure de tantale. Cette ressemblance se présente même dans les acides obtenus de ces chlorures ; ils se comportent d'une manière tellement analogue, qu'un examen long et approfondi a pu seul me conduire à la découverte des caractères qui les font distinguer entre eux.

J'ai obtenu souvent, dans la préparation du chlorure de tantale retiré de l'acide tantalique, du tantalite de Finlande, et, surtout dans la préparation du chlorure jaune retiré du minerai de Bavière, des quantités assez considérables d'un chlorure rouge plus volatil que le chlorure jaune. Quelquefois il ne s'en produisait pas du tout dans la préparation du chlorure de tantale, et, s'il s'en produisait, c'était en quantité bien minime. Le chlorure retiré du tantalite de Bavière, au contraire, en fournissait presque toujours, et toujours en quantité plus considérable ; un examen plus détaillé m'a démontré que ce chlorure rouge est du chlorure de tungstène. En exposant les chlorures pendant quelque temps à l'air, et les faisant ensuite digérer avec l'ammoniaque, on peut les débarrasser du tungstène à l'état de tungstate d'ammoniaque, très-soluble dans l'eau. J'ai remarqué quelquefois, dans la préparation des chlorures, la formation du bichlorure d'étain et du chlorure de titane ;

ces bichlorures se distinguent facilement des chlorures en question par leur état liquide. Cette formation avait surtout lieu en changeant l'acide tantalique retiré du tantalite de Finlande, en chlorure, rarement dans la production du chlorure du minerai de Bodenmais.

Je n'ai été frappé de la production des chlorures de tungstène et d'étain que parce que les acides obtenus des chlorures ont été mis très-longtemps et à l'état humide en contact avec une dissolution de sulfhydrate d'ammoniaque. J'appuie encore surtout sur cette circonstance, parce que, si les chlorures et les acides qu'on en retire ensuite ne sont pas complétement débarrassés de ces impuretés, ils peuvent présenter des propriétés diverses.

D'après ce que je viens d'énoncer, le chlorure jaune provenant du minerai de Bavière se distingue principalement du chlorure de tantale, en ce que, dans sa production ou en le sublimant à une haute température, il donne un résidu blanc, non volatil; ce résidu consiste essentiellement dans l'acide qu'on obtient en décomposant le chlorure jaune par l'eau.

Il se produit donc, dans la formation du chlorure jaune du minerai de Bodenmais, en même temps un chlorure acide qui, de même que le tungstate de chlorure de tungstène chauffé, se décompose en chlorure et en acide.

On ne peut éviter la formation de ce chlorure acide qu'en mettant dans le tube de verre une couche longue de charbon, après le mélange de l'acide et de charbon, qu'on traite par le chlore. On commence par chauffer au rouge la partie du tube contenant le charbon seul, et on fait passer en même temps un courant de chlore, puis on chauffe la partie du tube renfermant le mélange. Avec de grandes précautions, on peut éviter tout à fait la formation du chlorure acide. On peut déplacer le chlorure par la chaleur, d'un endroit à l'autre, sans qu'il donne un résidu d'acide.

La formation d'un chlorure acide, en traitant un mélange d'un oxyde et de charbon par le chlore, me paraissait remarquable, parce que j'ai cru jusqu'à présent qu'en procédant de cette manière on ne donnait naissance qu'à des chlorures purs. En effet, si l'on mêle les oxydes de chrome ou de manganèse avec du charbon, on n'obtient que du perchlorure de chrome (Cr^2Cl^6) ou du chlorure de manganèse ($MnCl^2$), et l'on n'obtient jamais de cette manière le bichromate de perchlorure de chrome ($CrCl^6 + 2CrO^3$) volatil. Mais je me suis convaincu plus tard qu'il existe, en effet, des oxydes qui, mélangés avec du charbon et exposés à un courant de chlore, fournissent, outre les chlorures, des chlorures acides; parmi ces oxydes, je citerai l'acide tungstique. Traité de la manière précitée, cet acide donne, indépendamment des quantités considérables de chlorure de tungstène rouge et très-volatil, des quantités considérables de bitungstate de perchlorure de tungstène

$$(WCl^6 + 2W^4O^6).$$

Cette dernière combinaison, chauffée, se décompose de nouveau en chlorure de tungstène rouge volatil et en acide tungstique, qui reste comme résidu. Elle se comporte de la même manière que le chlorure jaune retiré de l'acide du minerai de Bodenmais.

Je nomme l'acide qu'on retire du chlorure jaune du minerai de Bodenmais, minerai qui contient en outre de l'acide niobique, acide *pélopique*, et le métal qu'on en extrait, *pélopium*. Ce nom vient de Pélops, fils de Tantale et frère de Niobé, et indique non-seulement que le corps qui porte ce nom se présente avec l'oxyde de niobium, mais encore la grande ressemblance entre l'acide pélopique et l'acide tantalique du tantalite de Finlande. Cette ressemblance est en effet telle, qu'il est difficile d'en trouver une plus grande entre les combinaisons de deux métaux simples ; elle est si remarquable, que je ne me suis décidé

à publier les résultats trouvés, qu'après un examen mûr et bien approfondi.

Les combinaisons du niobium, au contraire, diffèrent essentiellement des combinaisons du pélopium et du tantale. Quoique mon intention soit, comme je viens de le dire, de traiter ces combinaisons dans un travail à part, j'en ferai cependant mention en indiquant les propriétés qui distinguent les combinaisons du tantale des combinaisons du pélopium.

Quant aux chlorures, on distingue le chlorure de tantale du chlorure de pélopium, en ce que le dernier exige pour sa production une température moins élevée que le premier. Le chlorure de niobium se forme à une température plus basse que les deux précédents, quoique le chlorure de niobium soit moins volatil que les deux chlorures jaunes. Cette production, à une température plus ou moins élevée, dépend des caractères des métaux et de la propriété qu'ils possèdent d'être plus ou moins facilement réduits, des combinaisons dans lesquelles ils rentrent.

Du reste, la différence entre le point de volatilisation et le point de fusion du chlorure de tantale et du chlorure de pélopium n'est pas très-considérable. Tous les deux commencent à se volatiliser avant de fondre : le chlorure de pélopium se volatilise à 125 degrés centigrades; le chlorure de tantale, à 144 degrés centigrades. Le premier se fond en un liquide jaune à 212 degrés centigrades, le second à 221 degrés centigrades. Le chlorure de pélopium fondu se fige un peu plus tôt que le chlorure de tantale.

Si l'on traite le chlorure de tantale par l'acide sulfurique concentré, on remarque un dégagement d'acide chlorhydrique sans production de chaleur. Il s'y dissout à froid ou à l'aide d'une très-faible chaleur, et forme un liquide qui n'est pas tout à fait clair. Si l'on fait bouillir ce liquide, il se trouble fortement et présente, après le refroidissement, une gelée blanche opaline. Si l'on étend ce liquide d'eau,

l'eau acidulée dissout à peine des traces d'acide tantalique ; et, si l'on porte le tout à l'ébullition, ces traces mêmes se précipitent. Le chlorure de pélopium se dissout dans l'acide sulfurique concentré. Cette dissolution se trouble aussi par l'ébullition et donne, après le refroidissement, une gelée semblable à la gelée du chlorure de tantale traitée de la même manière; seulement cette gelée est moins dense. Traitée par l'eau, une partie de l'acide pélopique se dissout ; en faisant bouillir le tout, et filtrant, la dissolution claire qui passe est exempte d'acide pélopique. Le chlorure de niobium se dissout complétement dans l'acide sulfurique concentré à l'aide d'une faible chaleur. Si l'on fait bouillir ce liquide formé, il ne se trouble pas ; si on l'étend d'eau froide, il reste limpide : mais en faisant bouillir le tout, il se trouble, et tout l'acide niobique se précipite de la dissolution.

Le chlorure de tantale, traité à froid par de l'acide chlorhydrique, se dissout et forme un liquide trouble. Après quelque temps, ce liquide se prend en une gelée opaline, d'une consistance assez ferme. Traité par l'eau froide, quelques traces d'acide tantalique se dissolvent et demeurent dissoutes, même en portant l'eau à l'ébullition. Si l'on traite le chlorure de tantale par l'acide chlorhydrique bouillant, ce dernier ne le dissout pas complétement; il ne se forme pas de gelée après le refroidissement. En ajoutant de l'eau, le tout se dissout en un liquide opaline, qui, porté à l'ébullition, ne se trouble pas davantage. L'acide sulfurique, même à froid, produit, après quelque temps, un précipité volumineux. Le chlorure de pélopium, traité par l'acide chlorhydrique, se dissout aussi ; cette dissolution se trouble après quelque temps et se fige. L'eau ne dissout pas complétement cette gelée. La dissolution filtrée présente un aspect opalin, et retient beaucoup d'acide pélopique en dissolution ; portée à l'ébullition,

elle dépose presque tout l'acide pélopique. Si l'o
au contraire, le chlorure de pélopium par l'acid
hydrique bouillant; on obtient un liquide troubl
ne donne pas de gelée après le refroidissement; ce
étendu d'eau, s'éclaircit et ne se trouble pas par
lition. L'acide sulfurique ne produit pas de préc
froid, mais bien à chaud. Le chlorure de niobium
par l'acide chlorhydrique à froid, ne se dissout p
donne pas de gelée. L'eau est sans action sur le
l'acide niobique reste insoluble, et la dissolution a
filtrée retient fort peu de cet acide. Si l'on traite le
rure de niobium par l'acide chlorhydrique bouillan
acide ne le dissout pas, ne forme pas de gelée ave
mais, si l'on étend le tout d'eau, on obtient un li
clair, qui ne dépose pas d'acide niobique, même si
fait bouillir. Mais l'acide sulfurique y produit un tro
même à froid; à chaud, il précipite tout l'acide niobi
Si l'on met peu d'acide chlorhydrique en contact ave
acides hydratés, d'autres phénomènes se présentent;
phénomènes se répètent quand on traite les trois chlor
métalliques par une grande quantité d'eau. Si l'on verse be
coup d'eau sur le chlorure de niobium, l'acide niobi
qui se sépare forme bien un mélange laiteux avec le
quide; mais, en portant le tout à l'ébullition, il se pr
cipite à l'état de flocons coagulés, qui ressemblent au ch
rure d'argent: le liquide filtré contient de l'acide chlo
hydrique et ne donne aucune trace d'acide pélopiqu
Cette propriété du chlorure de niobium est très-précieus
dans l'analyse quantitative, et, de toutes les combinaison
du niobium, le chlorure est celui qui présente le plus de
certitude dans la détermination du poids atomique du
métal; mais, dans ce but, il faut préparer le chlorure avec
les plus grands soins. Si l'on traite le chlorure de pélopium par beaucoup d'eau bouillante, l'acide se sépare

elle dépose presque tout l'acide pélopique. Si l'on traite, au contraire, le chlorure de pélopium par l'acide chlorhydrique bouillant; on obtient un liquide trouble et qui ne donne pas de gelée après le refroidissement; ce liquide, étendu d'eau, s'éclaircit et ne se trouble pas par l'ébullition. L'acide sulfurique ne produit pas de précipité à froid, mais bien à chaud. Le chlorure de niobium, traité par l'acide chlorhydrique à froid, ne se dissout pas et ne donne pas de gelée. L'eau est sans action sur le tout, l'acide niobique reste insoluble, et la dissolution aqueuse filtrée retient fort peu de cet acide. Si l'on traite le chlorure de niobium par l'acide chlorhydrique bouillant, cet acide ne le dissout pas, ne forme pas de gelée avec lui; mais, si l'on étend le tout d'eau, on obtient un liquide clair, qui ne dépose pas d'acide niobique, même si on le fait bouillir. Mais l'acide sulfurique y produit un trouble, même à froid; à chaud, il précipite tout l'acide niobique. Si l'on met peu d'acide chlorhydrique en contact avec ces acides hydratés, d'autres phénomènes se présentent: ces phénomènes se répètent quand on traite les trois chlorures métalliques par une grande quantité d'eau. Si l'on verse beaucoup d'eau sur le chlorure de niobium, l'acide niobique qui se sépare forme bien un mélange laiteux avec le liquide; mais, en portant le tout à l'ébullition, il se précipite à l'état de flocons coagulés, qui ressemblent au chlorure d'argent: le liquide filtré contient de l'acide chlorhydrique et ne donne aucune trace d'acide pélopique. Cette propriété du chlorure de niobium est très-précieuse dans l'analyse quantitative, et, de toutes les combinaisons du niobium, le chlorure est celui qui présente le plus de certitude dans la détermination du poids atomique du métal; mais, dans ce but, il faut préparer le chlorure avec les plus grands soins. Si l'on traite le chlorure de pélopium par beaucoup d'eau bouillante, l'acide se sépare

aussi complétement, mais il ne présente par l'aspect floconneux ; on l'isole très-difficilement par le filtre : le liquide clair passe très-lentement à travers le papier.

Cependant, de toutes les combinaisons du pélopium, le chlorure de pélopium, quand il est tout à fait pur, est le plus propre pour déterminer le poids atomique de ce métal ; dans ce but, on le traite avec une grande quantité d'eau, et on chauffe le tout. Le chlorure de tantale n'est pas décomposé complétement par l'eau, même en opérant à chaud ; l'acide tantalique formé passe un peu à travers le filtre, et on ne peut pas le débarrasser de tout l'acide chlorhydrique, même par des lavages prolongés. Si l'on tient à décomposer le chlorure de tantale dans des recherches très-précises, on y arrive sans peine en le traitant par beaucoup d'eau à laquelle on a ajouté de l'ammoniaque ; l'acide se sépare alors en flocons coagulés avec une très-grande facilité, et même à froid : jeté alors sur un filtre, on le lave aisément ; tout l'acide chlorhydrique passe dans le liquide clair filtré. Cette méthode ne peut pas être employée dans l'analyse du chlorure de pélopium, et encore moins dans celle du chlorure de niobium. Le liquide ammoniacal n'est pas sans action sur les acides ; il en dissout un peu et forme des combinaisons qu'on ne peut pas séparer du liquide par la filtration. Ce cas se présente surtout dans la décomposition du chlorure de niobium par l'ammoniaque.

Si l'on traite le chlorure de tantale par une dissolution de potasse caustique, on le dissout en partie. Une dissolution de carbonate de potasse ne dissout pas l'acide tantalique, même en faisant bouillir le tout. La potasse caustique dissout une plus grande quantité de chlorure de pélopium que de chlorure de tantale ; une dissolution bouillante de carbonate de potasse dissout une quantité assez considérable d'acide pélopique, quand on traite le chlorure de pélopium par ce réactif. Le chlorure de niobium est dissous complétement à froid par la potasse caustique ;

une dissolution de carbonate de potasse bouillante le dissout aussi.

L'acide tantalique calciné reste incolore, ou présente tout au plus une légère teinte jaune. L'acide pélopique se colore faiblement en jaune par la calcination ; cette teinte jaune est plus foncée que celle que présente l'acide tantalique. L'acide niobique prend, par la calcination, une teinte jaune très-prononcée ; mais cette coloration, comme celle de l'acide pélopique, disparaît par le refroidissement.

Ces trois acides présentent le phénomène d'ignition, quand on vient à calciner leurs hydrates. Mais ce phénomène ne se présente pas quand on traite les combinaisons sulfuriques par l'ammoniaque.

Si l'on chauffe fortement l'acide tantalique dans un courant d'hydrogène, il reste incolore. L'acide pélopique noircit dans les mêmes circonstances, et l'acide niobique devient plus noir encore que l'acide pélopique ; mais la réduction que ces acides subissent par l'hydrogène est bien peu de chose, c'est à peine si l'on remarque des traces équivoques d'eau formée. Ces acides noirs, calcinés à l'air libre, deviennent incolores sans subir une perte de poids appréciable.

Mais si l'on chauffe l'acide tantalique à une forte chaleur de charbon, dans un courant d'ammoniaque privée d'humidité, il devient gris ; en même temps on remarque la formation de petites quantités d'eau. L'acide pélopique, traité de la même manière, devient noir, avec formation de beaucoup d'eau. L'acide niobique se comporte comme l'acide pélopique.

Si l'on traite l'acide tantalique chauffé au charbon, par un courant d'acide sulfhydrique, il devient légèrement gris ; il y a dégagement de quelques traces de soufre, mais on n'aperçoit aucune formation d'eau. L'acide pélopique, au contraire, se change peu à peu en sulfure de pélopuim, en formant de l'eau et mettant du soufre en liberté. L'a-

cide niobique se comporte de la même manière; il donne du sulfure de niobium, de l'eau et du soufre.

Le chlorure de antale, traité à froid par un courant d'acide sulfhydrique, ne noircit pas; à chaud, il se change en sulfure de tantale, en dégageant de l'acide chlorhydrique. Le chlorure de pélopium est attaqué et noircit, à froid, par l'acide sulfhydrique; il se change en sulfure de pélopium, en dégageant de l'acide chlorhydrique. Le chlorure de niobium n'est pas noirci à froid par l'acide sulfhydrique; mais, chauffé, il se change facilement en sulfure de niobium. Si l'on trâite le sulfure de tantale par un courant de chlore, on l'attaque facilement, même à froid, sans pouvoir cependant le décomposer complétement; une décomposition complète a lieu quand on le chauffe. Le sulfure de pélopium, au contraire, n'est pas attaqué du tout à froid, même par un courant de chlore longtemps prolongé; pour le décomposer, il faut le chauffer. Le sulfure de niobium est décomposé facilement, même à froid, avec dégagement de chaleur. Je m'occuperai plus tard des produits qui se forment en traitant ces sulfures à chaud par le chlore.

En traitant le chlorure de pélopium par l'ammoniaque, on peut se procurer le pélopium métallique, de la même manière qu'on se procure, à l'aide du chlorure de tantale et du chlorure de niobium, des métaux correspondants. Le pélopium métallique présente la plus grande ressemblance avec le tantale métallique.

Si l'on traite les acides calcinés, qui sont insolubles dans tous les réactifs, par la voie humide, avec de la potasse caustique, dans un creuset d'argent, on obtient une masse fondue homogène, qui est soluble dans l'eau.

La soude caustique se comporte d'une manière différente. Si on la fond avec les acides calcinés, on ne peut pas obtenir une masse fondue transparente; il se forme un dépôt insoluble, qu'un excès d'alcali ne dissout pas. Si

l'on traite la masse fondue par une petite quantité d'eau, on dissout l'excès de soude caustique, et il reste une masse blanche insoluble. La dissolution ne contient aucune trace d'acides, si, pour opérer cette dissolution, on n'a pas employé une grande quantité d'eau. Si, après avoir séparé l'excès de soude caustique, on traite la masse insoluble avec beaucoup d'eau, tout se dissout: cela a surtout lieu quand on met en expérience l'acide niobique. L'acide tantalique donne un liquide opalin, l'acide pélopique également; mais le liquide de ce dernier est moins opalin. L'insolubilité des combinaisons de trois acides, unis à la soude dans un excès de soude caustique, et la solubilité des combinaisons potassiques dans un excès de potasse caustique, les font distinguer d'une manière essentielle des acides auxquels ils ressemblent, et principalement de l'acide tungstique.

Si on mêle les dissolutions concentrées des sels de soude avec une dissolution concentrée de soude caustique, elles se troublent à l'instant. Si l'on opère le mélange avec lenteur et avec beaucoup de soin, on peut obtenir les trois sels de soude à l'état cristallisé; les cristaux se déposent sur les parois du vase.

Cependant ce n'est que le niobate de soude qui donne avec facilité de beaux cristaux. J'ai réussi à en préparer d'une longueur de 12 millimètres et même au delà; mais ordinairement on les obtient moins grands. Les cristaux se dissolvent difficilement dans l'eau froide, bien plus facilement dans l'eau chaude : on peut faire bouillir cette dissolution sans qu'elle se trouble; on peut l'évaporer, et même débarrasser le niobate de soude de son eau de cristallisation sans le décomposer, en l'exposant à une température qui ne doit pas dépasser celle de l'eau bouillante. Le sel, ainsi traité, se dissout de nouveau complétement dans l'eau; il ne devient insoluble qu'après avoir été calciné.

Le pélopate et le tantalate de soude ont une stabilité

moins forte; si l'on fait bouillir leurs dissolutions, il se forme un précipité blanc, insoluble, d'un sel de soude acide. Le tantalate de soude forme un précipité bien plus considérable que le pélopate de soude. Les sels de soude de ces deux acides, obtenus à froid, en traitant leurs dissolutions par une dissolution de soude caustique, et desséchés à la température ordinaire, au-dessus de l'acide sulfurique, ne se dissolvent plus complétement dans l'eau; ce caractère est moins tranché dans le pélopate de soude que dans le tantalate de soude. Si l'on traite le niobate de soude à la chaleur rouge par un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à ce que l'on ne remarque plus aucun dégagement d'eau ni de soufre (ce qui n'arrive qu'au bout de deux jours), on ne le change pas en un sulfosel; mais on obtient une masse noire foncée, qui, traitée par l'eau, donne une dissolution dans laquelle on n'a pas pu constater des traces d'une combinaison de niobium, et qui ne contient que du sulfhydrate de sulfure de sodium et un résidu cristallin du sulfure de niobium.

Si, pour faire cette expérience, on emploie un mélange d'acide niobique et de carbonate de soude en excès, et que, avant de faire passer le courant d'acide sulfhydrique, on chauffe le mélange seulement au point que le carbonate de soude s'agglomère, mais ne fonde pas, la masse ne noircit plus, même en poussant ensuite la température jusqu'à la fusion. La masse fondue, traitée par l'eau, donne pour résidu du niobate acide de soude blanc, et une dissolution contenant du sulfhydrate de sulfure de sodium exempt de sulfure de niobium.

Le pélopate de soude, traité de la même manière par l'acide sulfhydrique, se change en sulfure de pélopium: il présente l'aspect d'une masse brune, mais il ne forme pas non plus un sulfosel. Le tantalate de soude, traité par l'acide sulfhydrique, reste incolore, mais toute la

soude qui entre dans sa composition passe à l'état de sulfhydrate de sulfure de sodium.

Le pélopate acide de soude, qui ressemble au tantalate acide de soude, diffère principalement de ce dernier par sa manière de se comporter vis-à-vis de l'acide sulfhydrique. A la chaleur rouge, le pélopate de soude acide, en se changeant en sulfure de pélopium, devient noir, et, après le refroidissement, brun foncé. Si l'on traite ce produit par l'acide chlorhydrique, on remarque bien un faible dégagement d'acide sulfhydrique, mais ce dernier provient d'un peu de sulfhydrate de sulfure de sodium formé; le sulfure de pélopium lui-même n'est pas attaqué. Ce n'est qu'en ajoutant de l'acide azotique qu'on obtient de l'acide pélopique blanc, accompagné d'un dégagement de vapeurs rutilantes. Le tantalate acide de soude ne subit pas de changement par l'acide sulfhydrique, et reste incolore.

Le pélopate acide et le tantalate acide de soude, traités à la chaleur rouge par un courant d'hydrogène, restent intacts; le premier prend seulement une teinte grise-brune peu appréciable.

En fondant l'acide niobique avec un excès de carbonate de soude jusqu'à ce que la masse fondue ne diminue plus de poids, j'ai trouvé, par des expériences souvent répétées et qui s'accordent parfaitement entre elles, que la quantité d'oxygène contenue dans l'acide carbonique chassé est double de celle que contient l'acide niobique employé. Le niobate de soude obtenu se dissout complétement dans l'eau, si on le débarrasse, d'abord au moyen de l'eau, de l'excès de carbonate de soude. Il faut, pour le dissoudre dans l'eau, se débarrasser de l'excès de carbonate de soude, si l'on réfléchit que les sels de soude de trois acides sont insolubles, tant dans une dissolution de carbonate de soude que dans une dissolution de soude caustique. On n'a pas pu obtenir, au contraire, de résultats s'accordant entre eux, en fondant de l'acide pélopique ou de l'acide tantalique

avec du carbonate de soude. Dans une fusion longue et continue de l'acide tantalique avec du carbonate de soude en excès, ce dernier a perdu une quantité d'acide carbonique telle, que l'oxygène de cet acide égalait l'oxygène contenu dans l'acide tantalique employé. Mais, en continuant encore la fusion plus longtemps, on en éloignait peu à peu de petites quantités d'acide carbonique et l'on formait des combinaisons de plus en plus basiques, de sorte qu'on arrivait au point que la quantité d'oxygène de l'acide tantalique était à la quantité d'oxygène de l'acide carbonique chassé, dans le rapport de 3 à 4. Malgré cela, ce sel basique obtenu, traité par l'eau, ne s'y dissout pas sans décomposition, et donne pour résidu insoluble une quantité notable de tantalate acide de soude. L'acide pélopique, fondu avec du carbonate de soude en excès, chasse plus facilement l'acide carbonique que ne le fait l'acide tantalique. La quantité d'oxygène de l'acide carbonique chassé est aussi plus grande que la quantité d'oxygène contenu dans l'acide pélopique employé. Le pélopate de soude très-basique, obtenu débarrassé de l'excès de carbonate de soude, se dissout complétement dans l'eau, ce qui le fait distinguer d'une manière frappante du tantalate de soude produit dans les circonstances pareilles.

Si l'on fond les trois acides avec du carbonate de potasse, ils présentent des phénomènes analogues ; seulement les sels de potasse sont solubles tant dans une dissolution de carbonate de potasse que dans une dissolution de potasse caustique. Mais on ne peut pas obtenir de sels purs ni par la fusion avec du carbonate de potasse, ni par la fusion avec la potasse caustique. En fondant de l'acide niobique avec du carbonate de potasse et traitant la masse fondue avec de l'eau, on obtient une dissolution qui donne une combinaison cristalline de carbonate et de niobate de potasse ; on ne peut séparer, par aucun procédé, le carbonate de potasse de cette combinaison. J'ai obtenu aussi, en fon-

dant de l'acide tantalique avec du carbonate de potasse, un sel double semblable; mais sa dissolution aqueuse déposait facilement une très-grande quantité de tantalate acide de potasse, en l'évaporant ou l'exposant au repos pendant quelque temps.

Si l'on fond l'acide tantalique avec un carbonate alcalin, principalement avec du carbonate de potasse, et que l'on traite la masse fondue avec de l'eau, la plus grande partie de l'acide tantalique reste insoluble à l'état de tantalate acide, même si l'on a poussé la température à un haut degré. Si l'on fait bouillir la dissolution filtrée, ou si on l'évapore à siccité, puis qu'on la traite par l'eau, on obtient de nouveau du tantalate acide, et même, par une ébullition prolongée et par l'évaporation, on peut arriver à changer tout l'acide tantalique en sel acide.

En fondant de l'acide pélopique avec un carbonate alcalin et traitant la masse fondue avec de l'eau, il reste aussi, si la fusion n'a pas duré trop longtemps, du pélopate acide insoluble, mais en quantité bien moins considérable que dans le cas précédent. En évaporant la dissolution, il se dépose fort peu d'acide pélopique à l'état de sel acide.

Seulement, si l'on fond l'acide niobique avec le carbonate alcalin à une basse température, ou que l'opération ne dure pas assez longtemps pour chasser tout l'acide carbonique qui pourrait être chassé en employant une température plus élevée et en prolongeant l'action, on obtient, en traitant la masse par l'eau, du niobate acide insoluble. Si l'on fait durer plus longtemps la fusion, la masse fondue se dissout complétement dans l'eau; seulement, si l'on a employé du carbonate de soude, il faut d'abord débarrasser la masse fondue de l'excès de carbonate de soude.

Si l'on acidifie une dissolution de tantalate de soude ou de potasse par de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, et que l'on y verse la teinture de noix de galle, on obtient

un précipité jaune clair. J'ai déjà mentionné, dans un Mémoire précédent, que ce précipité se forme même quand on dissout l'acide tantalique dans un excès d'acide chlorhydrique, ou qu'on le précipite par l'acide sulfurique à l'état d'un précipité blanc volumineux. Dans ce dernier cas, après avoir ajouté la teinture de noix de galle, le précipité prend, après quelque temps, une teinte jaune claire. Le même réactif produit, dans les dissolutions des pélopates alcalins, un précipité jaune-orange, et dans les dissolutions des niobates alcalins, un précipité rouge-orange.

Le cyanure jaune de fer et de potassium produit, dans les dissolutions des tantalates alcalins rendues très-légèrement acides, un précipité jaune; dans les dissolutions des pélopates alcalins, un précipité rouge-brunâtre; et, dans les dissolutions de niobates alcalins, un précipité rouge.

Une dissolution d'un tantalate alcalin, que ce soit du tantalate de potasse ou du tantalate de soude, est complétement précipitée à froid par une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque. Une dissolution de pélopate alcalin est précipitée par ce réactif d'une manière incomplète. Une dissolution de niobate alcalin est encore précipitée plus incomplétement. Les précipités obtenus sont des sels acides dans lesquels les acides sont unis à l'alcali fixe et à l'oxyde d'ammonium. La quantité de ce dernier est peu considérable; cependant, si l'on calcine le précipité desséché, on remarque, au commencement de la calcination, l'odeur très-prononcée de l'ammoniaque.

Si l'on ajoute aux dissolutions alcalines de trois acides une quantité d'eau telle que les dissolutions des carbonates de potasse ou de soude, qu'on ajoute ensuite, ne précipitent plus par une dissolution de carbonate de soude, et qu'on verse après du chlorhydrate d'ammoniaque, ce réactif ne produit plus alors de précipité. Pour obtenir un précipité, il faut faire bouillir longtemps le tout pour dé-

composer le carbonate alcalin, ou abandonner le tout pendant un long espace de temps. Si l'on verse sur le précipité, produit par le chlorhydrate d'ammoniaque, une dissolution d'un carbonate alcalin, on le dissout. Le précipité obtenu d'une dissolution du niobate alcalin se dissout entre tous les autres avec la plus grande facilité.

Le sulfate d'ammoniaque produit les mêmes précipités que le chlorhydrate d'ammoniaque. Les précipités se comportent envers les carbonates alcalins comme les précédents.

Si l'on ajoute à une dissolution d'un tantalate alcalin un grand excès d'acide chlorhydrique, l'acide tantalique qui se précipite d'abord, se redissout, et forme un liquide opalin. En versant dans ce liquide de l'acide sulfurique étendu, on précipite l'acide tantalique, surtout en faisant bouillir le tout; cependant on ne peut pas, par ce moyen, précipiter tout l'acide tantalique. Une dissolution de pélopate alcalin forme aussi, avec un excès d'acide chlorhydrique, un liquide opalin; mais, si l'on ajoute à ce liquide de l'acide sulfurique étendu, et qu'on soumette le tout à l'ébullition, tout l'acide pélopique se précipite. Si l'on ajoute à une dissolution de niobate alcalin de l'acide chlorhydrique, on précipite presque la totalité de l'acide niobique, qu'on agisse à froid ou que l'on fasse bouillir le tout. Dans ce dernier cas, le précipité est encore plus considérable; il est peu soluble dans un excès d'acide chlorhydrique, de sorte que la liqueur filtrée contient à peine des traces d'acide niobique. L'acide sulfurique aussi précipite, même à froid, tout l'acide niobique d'une dissolution de niobate alcalin : cependant il se présente souvent, dans la précipitation de trois acides de leurs dissolutions, des phénomènes singuliers, mais dont je ne parlerai en détail que dans des Mémoires que je publierai plus tard.

Si l'on fait passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution d'un tantalate alcalin, on y produit un

précipité d'un sel acide. Une dissolution d'un pélopate alcalin se comporte de la même manière, mais le précipité se forme plus lentement et avec bien plus de difficulté. C'est pourquoi une dissolution de tantalate de soude neutre, exposée à l'air, se trouble d'elle-même; tandis qu'une dissolution de pélopate de soude, exposée à l'air fort longtemps, reste limpide, ce qui constitue un caractère saillant pour la dissolution de ce sel. L'acide carbonique produit aussi un précipité dans une dissolution d'un niobate alcalin, mais après un temps fort long; ce précipité, du reste, se dissout dans beaucoup d'eau.

Si l'on fond de l'acide niobique avec du bisulfate de potasse, l'acide se dissout dans ce réactif et forme une masse limpide, qui, après le refroidissement, présente un aspect cristallin. L'acide calciné se dissout même facilement dans du bisulfate d'ammoniaque, et forme alors une masse fondue limpide qui, si la quantité d'acide sulfurique est en excès, se prend, par le refroidissement, en un sirop clair et épais. Traitée par l'eau, elle donne un liquide opalin, qui, porté à l'ébullition, laisse déposer complétement l'acide niobique.

Les acides pélopique et tantalique se dissolvent aussi dans le bisulfate de potasse, quand on fond celui-ci avec ce réactif: les masses fondues ne présentent pas l'aspect cristallin. Si on les fait bouillir avec de l'eau, les acides combinés à l'acide sulfurique restent insolubles.

On ne peut pas obtenir des combinaisons des trois acides avec l'acide sulfurique dans des proportions définies. On peut séparer l'acide sulfurique des acides métalliques au moyen de l'eau, et quoique cette séparation présente des difficultés, elle peut être effectuée d'une manière complète. J'ai réussi, en n'opérant pas sur de trop grandes quantités, à débarrasser si complétement tous les trois acides, par des lavages réitérés à l'eau chaude, de tout acide sulfurique, que la liqueur filtrée en dernier lieu n'était plus troublée par un

sel de baryte. Mais il a fallu, pour arriver à ce point, laver les acides continuellement avec de l'eau chaude pendant près d'un mois. Pendant ces longs lavages, la quantité d'acide sulfurique diminue uniformément; de sorte que, dans ce long espace de temps, on ne peut préciser le moment où le sulfate de potasse et l'excès d'acide sulfurique sont partis, et l'instant où l'acide sulfurique uni aux acides métalliques commence à être dissous.

On peut éloigner tout l'acide sulfurique des acides métalliques, si l'on prolonge les lavages aussi longtemps que la liqueur filtrée, traitée par un sel de baryte, ne se trouble plus; si l'on traite alors les acides par l'ammoniaque, ce réactif ne dissout plus d'acide sulfurique. La liqueur ammoniacale passe ordinairement un peu trouble à travers le filtre; mais, en ajoutant du chlorhydrate d'ammoniaque, on la rend claire, et elle peut être filtrée facilement.

Si l'on a fondu avec du bisulfate de potasse des quantités d'acides plus considérables, et qu'après avoir traité la masse fondue par de l'eau, on veuille se débarrasser promptement de l'acide sulfurique, il faut le traiter sur le filtre même par l'ammoniaque et le laver ensuite. Cependant on ne doit commencer ce traitement par l'ammoniaque que lorsqu'on a éloigné la majeure partie du bisulfate de potasse par l'eau, parce que le sulfate de potasse est lavé plus facilement par l'eau quand il se trouve à l'état acide que lorsqu'il a passé à l'état neutre.

J'ai déjà dit plus haut que les trois acides métalliques peuvent être aussi débarrassés de l'acide chlorhydrique par des lavages à l'eau; on peut même enlever cet acide avec plus de facilité que l'acide sulfurique.

Si l'on ajoute à une dissolution d'un niobate alcalin, de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique, et qu'on plonge ensuite une lame de zinc, l'acide niobique qui se sépare prend bientôt une coloration bleue pure; cette coloration se salit peu à peu, et devient à la fin brune. Si

l'on ajoute à une dissolution d'un pélopate alcalin, d'abord de l'acide chlorhydrique, puis une lame de zinc, l'acide pélopique séparé ne présente pas de coloration bleue; seulement il est un peu moins blanc et offre une légère teinte grise : si l'on ajoute ensuite de l'acide sulfurique, il se colore à l'instant en bleu pur. Après quelque temps, cette coloration est moins pure; elle se salit, mais elle ne passe pas au brun, comme on pouvait le présumer, d'après la manière de se comporter de l'acide pélopique au chalumeau avec les différents fondants. La plus jolie coloration bleue s'obtient en traitant le chlorure de pélopium avec de l'acide sulfurique, et en ajoutant ensuite de l'eau et une lame de zinc. On peut même l'obtenir en traitant le chlorure de pélopium avec de l'acide chlorhydrique, étendant d'eau et plongeant une lame de zinc. J'ai déjà mentionné, dans un Mémoire précédent, que le tantalate alcalin, traité par l'acide chlorhydrique, ne donne pas de coloration bleue quand on y plonge une lame de zinc; même après avoir ajouté de l'acide sulfurique, on ne produit qu'une coloration bleue douteuse. J'ai trouvé, plus tard, qu'on peut produire une belle coloration bleue avec le tantale, en traitant du chlorure de tantale avec de l'acide sulfurique concentré, étendant d'eau et plongeant une lame de zinc. La coloration bleue ne passe pas au brun, mais l'acide bleu devient bientôt incolore. Le chlorure de tantale, dissous même dans l'acide chlorhydrique, si l'on ajoute ensuite fort peu d'eau, donne la coloration bleue avec une lame de zinc; mais si l'on étend le tout de trop d'eau, cette coloration ne se produit plus, ou seulement d'une manière douteuse, même après avoir ajouté de l'acide sulfurique.

Les trois acides se comportent au chalumeau d'une manière différente.

L'acide tantalique se dissout dans le sel de phosphore en quantité considérable et donne une perle claire et transparente. Cette perle, traitée par la flamme intérieure, ne

subit aucun changement; seulement, si l'on ajoute encore une plus grande quantité d'acide tantalique et qu'on prolonge l'insufflation, elle prend une coloration jaune claire très-faible, qui est à peine appréciable et qui disparaît par le refroidissement. Une addition de sulfate de protoxyde de fer ne produit pas de coloration rouge de sang dans la flamme intérieure.

L'acide pélopique se dissout aussi en grande quantité dans le sel de phosphore, et forme, dans la flamme extérieure, une perle transparente et incolore. Dans la flamme intérieure, la perle prend une coloration brune transparente; cette coloration brune est nuancée un peu de violet. On produit mieux cette nuance en traitant fort longtemps une perle saturée dans la flamme intérieure et la passant ensuite un peu dans la flamme extérieure. Cette perle colorée, traitée longtemps dans la flamme extérieure, devient facilement incolore. On produit plus facilement la coloration de la perle en opérant sur du charbon, que sur un fil de platine. Si l'on ajoute à cette perle brune du sulfate de protoxyde de fer, et qu'on la retraite par la flamme intérieure, elle change de couleur et présente alors une coloration rouge de sang.

Le sel de phosphore dissout aussi en grande quantité l'acide niobique dans la flamme extérieure, et forme une perle transparente et incolore. Si la quantité d'acide niobique employée n'est pas considérable, la perle reste incolore et transparente, alors qu'on la traite par la flamme intérieure. Si elle est plus forte, la perle prend une coloration violette; et si elle est très-considérable, elle devient d'une belle couleur bleue pure, sans aucune nuance de violet. Il faut, pour produire cette belle coloration bleue, que la perle soit sursaturée d'acide niobique : il est indifférent d'opérer sur du charbon ou sur un fil de platine. Cette coloration bleue disparaît avec facilité dans la flamme extérieure. Une addition de sulfate de protoxyde de fer fait

passer la perle bleue dans la flamme intérieure au rouge de sang foncé.

L'acide tantalique, en petite quantité, donne, avec le borax, si on le traite sur un fil de platine, une perle incolore et transparente, qui ne perd pas sa transparence par une insufflation intermittente. En plus grande quantité, il peut bien donner une perle transparente, mais cette perle perd sa transparence par une insufflation intermittente; elle reste, au contraire, transparente par une insufflation continue et garde cette transparence, même après le refroidissement. En ajoutant au verre de borax une plus grande quantité d'acide tantalique, on produit un verre opaque. Ce verre n'est pas changé dans la flamme intérieure. L'acide pélopique se comporte avec le borax comme l'acide tantalique.

L'acide niobique aussi forme, avec le borax, un verre incolore. Une plus grande quantité d'acide et une insufflation intermittente produit un verre opaque, qu'on peut rendre transparent par une insufflation continue et prolongée. Dans cet état, ce verre, traité par la flamme intérieure, ne se colore pas encore; il se colore en bleu opaque ou mieux bleu-grisâtre, quand on ajoute au borax une quantité d'acide telle, que la perle, traitée par la flamme extérieure, devient d'elle-même, après le refroidissement, opaque. Si l'on traite au chalumeau un mélange d'acide niobique et d'acide tantalique en excès avec du sel de phosphore, la perle présente dans la flamme intérieure une coloration violette et bleue. Il me semble que cette coloration est moins intense quand on opère avec l'acide niobique seul.

Si l'on mêle une petite quantité d'acide pélopique avec de l'acide niobique, on peut encore produire avec le sel de phosphore une perle qui prend une coloration bleue dans la flamme intérieure; si l'on ajoute à cette perle une

quantité d'acide pélopique plus considérable, elle prend une coloration brune dans la flamme intérieure. L'acide qu'on retire du tantalite de Bodenmais, et qui est un mélange d'acides niobique et pélopique, communique ordinairement au sel de phosphore, dans la flamme intérieure, une coloration brune.

L'acide tantalique, étendu sur une plaque en porcelaine avec de l'eau et placé dans un four à porcelaine, donne une couleur blanche avec une légère teinte jaune. L'acide pélopique, dans les mêmes circonstances, présente une teinte un peu plus jaune, et l'acide niobique, de tous les trois acides, donne la plus forte coloration jaune. J'ai donné ici les différences les plus remarquables qui existent entre l'acide pélopique et l'acide tantalique d'une part, et entre l'acide pélopique et l'acide niobique d'une autre part. C'est un des problèmes les plus difficiles à résoudre, que de reconnaître avec exactitude la manière de se comporter de ces acides et de leurs combinaisons, parce que tous les trois acides montrent des phénomènes très-analogues. On peut souvent, par un examen superficiel, être induit en erreur, et l'on n'évite les erreurs que par un examen approfondi et continu. Ces trois acides ont, dans quelques-unes de leurs propriétés, beaucoup de ressemblance avec l'acide silicique, qui se comporte souvent d'une manière étrange envers les réactifs. Mais les singularités de l'acide silicique nous frappent moins, parce que nous connaissons cet acide depuis fort longtemps et que ses propriétés ont été étudiées de longue main.

On voit, en effet, d'après tout ce que j'ai dit précédemment, que l'acide pélopique a une grande ressemblance avec l'acide tantalique, de sorte qu'un examen superficiel pourrait bien faire supposer que l'acide pélopique n'est que de l'acide tantalique souillé d'une certaine quantité d'acide niobique. La manière dont il se comporte dans les

différentes réactions le place au milieu de l'acide tantalique et de l'acide niobique, comme la strontiane se place entre la baryte et la chaux.

Mais, comme le chlorure de niobium se distingue beaucoup des chlorures de pélopium et de tantale, on peut au moins le reconnaître dans le chlorure de pélopium par sa moindre volatilité; il est aussi plus facile, à cause des différents degrés de volatilisation, de le débarrasser du chlorure de niobium que de débarrasser le chlorure de niobium de tout le chlorure de pélopium. Je crois, du reste, avoir employé, dans mes recherches, un acide pélopique d'une pureté telle qu'on n'en emploiera rarement dans des travaux à venir. Les résultats des recherches quantitatives des combinaisons de trois métaux sont principalement contraires à l'opinion, que l'acide pélopique n'est que de l'acide tantalique contenant de l'acide niobique.

L'acide niobique est sans contredit, des trois acides, l'acide le plus fort, et qui en même temps a le plus de tendance à être réduit : après lui vient l'acide pélopique, tandis que l'acide tantalique a évidemment les propriétés acides les plus faibles et est le plus difficile à réduire.

La grande ressemblance qui existe entre l'acide pélopique et l'acide tantalique ne permet pas, quant à présent, de chercher un procédé à l'aide duquel on puisse séparer ces deux acides si on les rencontrait ensemble. Il est même, pour le moment, presque impossible de constater avec certitude la présence de l'acide tantalique dans l'acide pélopique.

M. Wittstein, de Munich, m'a fourni plusieurs fois du minerai qui a servi à mes recherches sur les acides du tantalite de Bavière. M. Blumenau, dans l'Hasselfelde, m'a fait parvenir des quantités considérables du minerai préparé. M. Nordenskjold, à Helsingfors, m'a envoyé des quantités considérables du tantalite de Finlande, ce qui m'a permis de préparer l'acide tantalique en grande quantité,

et d'étudier avec soin les propriétés qui le font distinguer de l'acide pélopique. Enfin, M. Samarsky, chef d'état-major du corps des Mines de Saint-Pétersbourg, a eu la bonté de me faire parvenir une quantité considérable en beaux échantillons d'uranotantale et de pyrochlore, de Meachs, dans l'Oural, pour pouvoir comparer l'acide tantalique qui se trouve dans ces minerais de Sibérie, avec l'acide tantalique provenant du tantalite de Finlande, et avec les acides du minerai de Bavière.

Je n'ai pas pu encore étendre mes recherches sur le tantalite de l'Amérique du Nord, quoique je sois en état de le faire sur une assez grande échelle, M. Silliman ayant eu la bonté de m'en envoyer 250 grammes.

Je m'étais déjà convaincu, il y a deux ans, quand je publiai mon travail sur le niobium, que l'acide qui se trouble dans le tantalite de Bavière avec l'acide niobique, malgré sa grande ressemblance avec l'acide tantalique, est de l'oxyde d'un nouveau métal que j'ai appelé pélopium. Cette découverte est passée, malgré ma volonté, dans quelques journaux et traités, à cause des communications orales et écrites, faites tant par moi que par mon frère (1).

Cette publication m'avait déterminé à ne pas trop hâter l'examen de cet acide et de ses combinaisons. La comparaison des propriétés des acides niobique, pélopique et tantalique, telle que je la publie à présent, a été déjà faite il y a près d'un an; mais mon intention était de ne publier mon travail qu'au moment où je serais en état de donner au complet les résultats des déterminations quantitatives des combinaisons des acides pélopique et niobique, et de démontrer que ces acides diffèrent de l'acide tantalique avec lequel on les a confondus jusqu'à présent.

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie royale des Sciences*, t. XIX, p. 1275; décembre 1844. *Traité de Minéralogie*, par Haidinger; page 419. *Journal de Chimie pratique*, tome XXXVIII, page 3.

Cependant la publication d'un travail de M. R. Hermann, à Moscou, qui présente beaucoup d'analogie avec le mien, m'a déterminé à publier ce travail, quoique non achevé et incomplet (1). M. Hermann a trouvé l'acide niobique dans l'aeschynite, dans lequel il a démontré précédemment la présence de l'acide tantalique, qui a été confondu dans ce minerai avec du titanate de zircone. En examinant un nouveau minerai, qu'il appelle *yttroilménite,* il y a trouvé un acide qu'il suppose être l'oxyde d'un nouveau métal, auquel il a donné le nom d'*ilménium*. Je n'ose pas décider quel rapport il y a, d'après le peu de propriétés assignées par M. Hermann à l'acide ilménique, entre cet acide et l'acide pélopique. Il paraît que l'acide ilménique prend par la calcination une couleur jaune d'or, tandis que j'ai trouvé que l'acide pélopique se colore légèrement en jaune.

L'acide ilménique est complétement précipité de son sel de soude par l'acide chlorhydrique; ce qui, d'après M. Hermann, constitue la propriété la plus frappante de l'acide ilménique, et le fait principalement distinguer des acides tantalique et niobique; tandis que, d'après mes expériences, l'acide pélopique, précipité d'une dissolution de pélopate de soude par l'acide chlorhydrique, se dissout dans un excès de cet acide, et forme un liquide opalin qui ne donne pas de dépôt par l'ébullition. Une dissolution d'ilménate de soude, exposée à l'air, se trouble sous l'influence de l'acide carbonique de l'air; tandis que le pélopate de soude, dans les mêmes circonstances, reste limpide. La quantité d'acide carbonique chassée, d'après M. Hermann, du carbonate de soude, dans sa fusion avec l'acide ilménique, diffère totalement de la quantité d'acide carbonique chassée, dans les mêmes circonstances, par l'acide pélopique. La teinture de noix de galle produit,

(1) *Journal de Chimie pratique,* tome XXXVIII, page 91.

d'après M. Hermann, dans une dissolution d'ilménate de soude, rendue acide par l'acide chlorhydrique, un précipité brun; dans la dissolution du pélopate de soude, d'après mes observations, j'ai eu un précipité jaune-orange. Enfin, l'acide ilménique, d'après M. Hermann, traité au chalumeau avec du sel de phosphore et du borax, donne, dans la flamme extérieure et intérieure, des perles qui, fondues, sont jaunes et deviennent incolores par le refroidissement, ce qui est tout à fait contraire à ce que j'ai vu de la manière dont se comporte l'acide pélopique au chalumeau avec ces réactifs.

Ensuite, M. Hermann publie dans son Mémoire des recherches sur l'acide niobique retiré de l'aeschynite. Quelques-uns des phénomènes qu'il a observés ne s'accordent pas avec ceux que j'ai remarqués dans les mêmes circonstances; mais la plupart démontrent évidemment que l'acide qu'il a examiné était de l'acide niobique, mais que cet acide n'était pas tout à fait pur.

Je publierai, dans des Mémoires ultérieurs, mes recherches sur les acides du niobium, du pélopium et du tantale, que je n'ai pu terminer jusqu'à présent qu'en partie. Quelques-unes de ces recherches, principalement celles qui ont trait au poids spécifique de ces acides, m'ont conduit à des résultats fort inattendus. Je ferai remarquer en même temps que le poids atomique de l'acide ilménique, annoncé par M. Hermann, ne s'accorde pas avec le poids atomique que j'ai trouvé pour l'acide pélopique.

RECHERCHES SUR LA DILATATION DES LIQUIDES;

PAR M. J.-ISIDORE PIERRE.

(Présenté à l'Académie des Sciences, le 31 août 1846.)

SECOND MÉMOIRE.

Dans un Mémoire que j'ai eu l'honneur de présenter, l'an dernier, à l'Académie, j'avais étudié la dilatation de l'eau, du sulfure de carbone, de l'alcool éthylique, de l'alcool méthylique, de l'éther ordinaire, du chlorure éthylique, du bromure éthylique, de l'iodure éthylique, du bromure méthylique et de l'iodure méthylique, du formiate éthylique et de l'acétate méthylique.

Les résultats auxquels j'étais arrivé pour la marche de la dilatation de l'eau se rapprochent beaucoup plus de ceux de M. Despretz que de ceux des autres physiciens qui s'étaient occupés avant nous de la même question.

Si je n'ai pas trouvé, comme M. Muncke, un maximum de densité pour l'alcool ni pour l'éther, et s'il existe d'ailleurs une différence sensible entre les volumes que nous trouvons pour ces liquides aux mêmes températures, je crois en avoir indiqué alors la cause probable dans la présence d'une petite quantité d'eau dans l'alcool et dans l'éther dont s'est servi cet habile physicien.

L'observation faite par M. Despretz, que l'addition d'une certaine proportion d'alcool à l'eau distillée n'enlève pas à ce dernier liquide la propriété d'avoir un maximum de densité, semble venir à l'appui de cette assertion.

Du reste, le petit excès de poids spécifique de l'alcool et de l'éther de M. Muncke indique bien aussi que nous n'avons pas dû opérer sur des liquides parfaitement identiques.

Dans le Mémoire que je viens de rappeler, j'avais été à même de vérifier la curieuse remarque faite, il y a bien

longtemps déjà, par M. Gay-Lussac, sur l'identité presque mathématique des lois de contraction de l'alcool éthylique et du sulfure de carbone. Cette propriété, qui paraît avoir quelque chose de fortuit, offre néanmoins quelque intérêt, si l'on se rappelle que les chimistes allemands ont conservé au sulfure de carbone le nom d'*alcool de soufre*.

Enfin j'avais reconnu qu'en prenant pour point de départ leur volume à 0 degré, tous ces liquides se dilatent irrégulièrement, et j'avais donné pour chacun d'eux la valeur du coefficient moyen de la dilatation absolue $\frac{V_t - V_0}{t}$.

Dans le travail que j'ai l'honneur de soumettre aujourd'hui au jugement de l'Académie, je citerai de nouveaux exemples à l'appui de ce fait, et je montrerai que la différence entre le coefficient moyen et le coefficient vrai peut quelquefois s'élever à plus de 35 pour 100.

Je me suis proposé encore dans ce travail, et c'en était à mes yeux le point le plus important, de comparer entre elles les dilatations et les contractions des éthers homologues de la série éthylique et de la série méthylique, et j'espère y joindre prochainement l'étude des éthers correspondants de la série amylique envisagés sous le même point de vue.

Pour étudier la dilatation des liquides qui font l'objet de ce Mémoire, j'ai suivi, comme dans le précédent, la méthode des thermomètres, avec cette différence toutefois, que les thermomètres sont complétement plongés dans le bain destiné à les porter aux diverses températures. Ce bain se compose d'une grande caisse rectangulaire en cuivre rouge, de 45 litres de capacité, capacité suffisante pour que la température pût être maintenue assez longtemps stationnaire pendant les observations. On ne négligeait du reste aucune des précautions qui pouvaient rendre cette température stationnaire le plus longtemps possible. On se servait d'un bain d'eau pour les températures inférieures à 100 de-

grés, et d'un bain d'huile pour les températures supérieures à 100 degrés.

Les températures observées étaient toujours des maxima ou des minima.

En désignant par

t la température du bain au moment de l'observation,
Δt l'accroissement de volume de 0 degré à t degrés pour l'unité de volume prise à 0 degré,
V_0 le volume du liquide à 0 degré,
V_t le volume de ce même liquide à t degrés (volume apparent),
K le coefficient moyen de la dilatation du verre,

on avait

$$1 + \Delta_t = \frac{V_t(1 + K.t)}{V_0}.$$

Lorsque le volume V_0 du liquide à la température t surpassait la capacité du thermomètre, on expulsait une certaine quantité du liquide ; et, comme alors le volume V_0 ne pouvait plus être observé directement, la valeur $1 + \Delta_t$ était donnée par la formule

$$1 + \Delta_t = \frac{V_t(1 + K.t)(1 + \Delta x)}{V_x(1 + Kx)},$$

Vx étant le volume apparent du liquide resté à la température x, et Δx l'accroissement de volume de l'unité de volume, depuis 0 degré jusqu'à x degrés. On déterminait ordinairement plusieurs fois le rapport $\frac{Vx(1+Kx)}{1 + \Delta x}$, qui représente la valeur de V_0, afin de s'assurer de l'exactitude de la valeur de V_0 ainsi obtenue.

Je suis parvenu à représenter avec une exactitude suffisante, par une formule d'interpolation de la forme

$$1 + \Delta_t = 1 + a.t + b.t^2 + c.t^3,$$

la marche de la dilatation de chacun des liquides que j'ai examinés.

13.

Le plus souvent, le même système des valeurs de a, b et c suffisait dans toute l'étendue de l'échelle d'observation : quelquefois, au contraire, surtout lorsque l'échelle d'observation comprenait des limites très-étendues, un seul système de valeurs des constantes a, b et c devenait insuffisant; mais alors je suis toujours parvenu à représenter convenablement la marche de la dilatation de ces liquides au moyen de deux systèmes de valeurs de ces constantes, embrassant chacun une partie de l'échelle des températures d'observation.

Il est à peine nécessaire de rappeler que le coefficient vrai de la dilatation de chacun de ces liquides, pour une température quelconque t, sera donné par la formule

$$\frac{d.(1+\Delta_t)}{dt} = a + 2b.t + 3c.t^2.$$

J'ai préparé moi-même, purifié et analysé avec soin tous les liquides dont je me suis servi, et j'ai déterminé avec toute l'exactitude possible leurs principales propriétés physiques, leur poids spécifique à 0 degré, leur température d'ébullition, etc.

Toutes les pressions relatives à la température d'ébullition de ces différents liquides, ou à la température d'ébullition de l'eau dans l'appareil destiné à vérifier le point d'eau bouillante dans les thermomètres, ont été évaluées à l'aide d'un excellent baromètre de Fortin, ayant appartenu à feu Bouvard, et que M. Mauvais, son propriétaire actuel, a bien voulu mettre à ma disposition après que nous l'eûmes comparé avec soin à celui de l'Observatoire. Je suis heureux de pouvoir lui en témoigner publiquement ma reconnaissance (1).

Examinons maintenant en particulier chacun des liquides dont la dilatation fait l'objet de ce Mémoire.

---

(1) Pour déterminer avec quelque précision les températures d'ébullition, on enveloppait d'un petit manchon en verre plein d'eau, constamment renouvelée, la portion de tige du thermomètre qui se trouvait en dehors de

Alcool amylique.

L'alcool amylique, dont je me suis servi, a été purifié avec le plus grand soin, en suivant les indications données par MM. Dumas, Cahours et Balard. On a trouvé, pour sa températ. d'ébullition, 131°,8; sous la pression, 751^{mm},26; son poids spécifique à 0 degré est 0,82705.

Exposé à — 2°,6, il ne paraît éprouver aucun changement sensible dans sa transparence ni dans sa fluidité. L'expérience a été faite plusieurs fois dans des tubes de 12 millimètres de diamètre avec ou sans le contact de l'air.

Cette observation n'est pas tout à fait d'accord avec celle qu'on trouve dans tous les Traités de chimie, qui donnent — 19 ou — 20 degrés pour la température de sa solidification. Il est probable que cette température de solidification doit être à — 23 degrés au moins.

L'analyse de ce liquide a donné les résultats suivants :

I. 0^{gr},4915 de matière ont donné 1,2255 d'acide carbonique, équivalant à 0,33423 ou 68 pour 100 de carbone.

La même quantité de matière a donné 0^{gr},614 d'eau, équivalant à 0,06822 ou 13,87 pour 100 d'hydrogène.

La formule

$$C^{10}H^{12}O^{2}$$

donne :

		Expérience.
Carbone	68,18	68,00
Hydrogène......	13,64	13,87
Oxygène........	18,18	18,13

---

la cornue. La température de l'eau du manchon était donnée par un thermomètre à très-long réservoir.

On pouvait ainsi faire la correction relative à cette portion de tige, correction qui est assez notable, surtout lorsque la température d'ébullition s'élève à 160 ou 170 degrés. C'est probablement à cette circonstance qu'il faut attribuer l'excès que j'ai presque constamment trouvé dans presque tous mes nombres comparés à ceux qu'on donne pour les mêmes substances dans les Traités de chimie.

Au reste, pour avoir ces températures d'ébullition avec toute la précision possible, il serait encore plus exact de déterminer la température à laquelle la force élastique de chacun de ces liquides est égale à 0^{m},76.

Voici les nombres auxquels on est arrivé par l'observation de sa dilatation, en prenant pour unité son volume à o degré.

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	NUMÉRO de l'observation.	NUMÉRO du thermomètre.
15°,48	1,013 978 810	1	A.
38,97	1,036 382 987	2	
80,23	1,081 754 600	7	
99,79	1,106 574 956	3	
101,64	1,109 023 891	6	
122,79	1,139 426 659	4	
130,17	1,150 700 547	5	

La marche de la dilatation de l'alcool amylique ne peut pas se représenter avec assez d'exactitude par une formule de la forme

$$1 + \Delta x = 1 + ax + bx^2 + cx^3,$$

dans laquelle a, b et c conserveraient la même valeur depuis —15 degrés jusqu'à +131°,8; mais lorsque, depuis — 15 jusqu'à + 80 degrés, on suppose

$$a = 0{,}000\ 890\ 010\ 672,$$
$$b = 0{,}000\ 000\ 657\ 293\ 250,$$
$$c = 0{,}000\ 000\ 011\ 845\ 833,$$

et que, depuis 80 degrés jusqu'à 131°,8, on prend

$$a = 0{,}000\ 898\ 853\ 635,$$
$$b = 0{,}000\ 000\ 687\ 446\ 245,$$
$$c = 0{,}000\ 000\ 010\ 096\ 172,$$

la formule en question représente avec assez d'exactitude les résultats de l'expérience.

Tableau des volumes de l'alcool amylique de 5 en 5 degrés, depuis — 15 degrés jusqu'à + 131°,8, en prenant pour l'unité son volume à 0 degré.

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.
— 15°,0	0,986 757 750	40°,0	1,037 411 229	95°,0	1,100 251 502
— 10,0	0,991 153 776	45,0	1,042 460 950	100,0	1,106 855 998
— 5,0	0,995 564 899	50,0	1,047 624 495	105,0	1,113 646 288
0,0	1,000 000 000	55,0	1,052 909 747	110,0	1,120 630 004
5,0	1,004 467 955	60,0	1,058 325 596	115,0	1,127 811 656
10,0	1,008 977 682	65,0	1,063 880 908	120,0	1,135 208 882
15,0	1,013 538 028	70,0	1,069 584 604	125,0	1,142 817 136
20,0	1,018 157 896	75,0	1,075 445 535	130,0	1,150 650 101
25,0	1,022 846 164	80,0	1,081 472 596	131,8	1,153 526 181
30,0	1,027 611 722	85,0	1,087 569 689	"	"
35,0	1,032 463 447	90,0	1,093 835 688	"	"

La formule qui représente la marche de la dilatation de l'alcool amylique paraît indiquer l'absence d'un maximum de densité. L'expérience vient à l'appui de ces inductions théoriques.

Le coefficient vrai de la dilatation absolue de ce liquide, en prenant pour unité le volume à zéro, éprouve de — 15 degrés à + 131°,8, un accroissement de plus de 82 pour 100 de sa valeur à — 15 degrés.

Nous trouvons en outre, par la comparaison du coefficient moyen avec le coefficient vrai, les résultats qui suivent:

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence.
— 15°,0	0,000 878 287	0,000 882 817	— 0,51 p. 100
0,0	0,000 890 011	0,000 890 306	0,00
100,0	0,001 339 328	0,001 068 560	25,33
131,8	0,001 606 382	0,001 164 842	37,91

Alcool éthylique.

Pour faciliter la comparaison des lois de contraction de l'alcool amylique, de l'alcool éthylique et de l'alcool méthylique, nous allons calculer, au moyen des formules d'interpolation (*voir* les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV, p. 354) qui représentent les dilatations respectives de chacun de ces deux derniers liquides, le tableau de leurs volumes à diverses températures, en prenant le volume à o degré pour unité.

Tableau des volumes de l'alcool éthylique, de 5 *en* 5 *degrés, depuis* — 30 *degrés jusqu'à* + 78°,3, *en prenant pour unité son volume à* 0 *degré.*

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.
— 30°	0,970 080 669	10°	1,010 662 745	50°	1,056 977 129
— 25	0,974 857 599	15	1,016 127 965	55	1,063 095 205
— 20	0,979 717 033	20	1,021 683 759	60	1,069 511 932
— 15	0,984 659 981	25	1,027 331 139	65	1,075 928 310
— 10	0,989 687 453	30	1,033 071 115	70	1,082 445 377
— 5	0,994 800 456	35	1,038 904 701	75	1,089 064 075
0	1,000 000 000	40	1,044 832 883	78,3	1,093 588 629
+ 5	1,005 287 094	45	1,050 856 690	"	"

Si nous comparons, comme nous l'avons fait pour l'alcool amylique, le coefficient vrai de la dilatation de l'alcool éthylique avec son coefficient moyen, voici les résultats auxquels nous arrivons :

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence.
— 30°,0	0,000 944 782	0,000 997 311	— 5,27 p. 100
0,0	0,001 048 630	0,001 048 663	0,00
+ 78,3	0,001 347 576	0,001 195 509	+ 12,73

Alcool méthylique (1).

Tableau des volumes de l'alcool méthylique, de 5 *en* 5 *degrés, depuis —* 35 *jusqu'à* 63 *degrés, en prenant pour unité son volume à* 0 *degré.*

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.
— 35°	0,960 031 453	0°	1,000 000 000	35°	1,043 802 631
— 30	0,965 595 342	5	1,005 968 155	40	1,050 509 805
— 25	0,971 196 376	10	1,012 021 301	45	1,057 349 887
— 20	0,976 841 688	15	1,018 166 406	50	1,064 375 293
— 15	0,982 537 [illegible]4	20	1,024 410 258	55	1,071 812 445
— 10	0,988 291 685	25	1,030 759 790	60	1,079 194 743
— 5	0,994 110 091	30	1,037 221 536	63	1,083 746 608

Comparaison du coefficient moyen de la dilatation absolue de l'alcool méthylique avec le coefficient vrai :

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence.
— 35°	0,001 109 738	0,001 141 901	— 2,82 p. 100
0	0,001 185 570	0,001 185 817	— 0,02
63	0,001 491 250	0,001 329 747	+ 12,15

(1) *Voyez* pour la formule d'interpolation à l'aide de laquelle on a calculé ce tableau, les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XV, page 358.

Contraction comparative des alcools amylique, éthylique et méthylique, à partir de leurs températures d'ébullition respectives, pour des abaissements égaux de température.

DISTANCES à partir des températures d'ébullition.	ALCOOL méthylique.	ALCOOL amylique.	ALCOOL éthylique.
0°	1,000 0	1,000 0	1,000 0
5	0,993 1	0,993 2	0,993 8
10	0,986 3	0,986 5	0,987 8
15	0,979 6	0,980 0	0,981 9
20	0,973 2	0,973 7	0,976 1
25	0,966 9	0,967 6	0,970 3
30	0,960 8	0,961 7	0,964 6
35	0,954 7	0,955 9	0,959 0
40	0,948 8	0,950 3	0,953 6
45	0,943 0	0,944 8	0,948 2
50	0,937 3	0,939 4	0,942 9
55	0,931 6	0,934 2	0,937 7
60	0,926 0	0,929 2	0,932 5
65	0,920 6	0,924 1	0,927 5
70	"	0,919 2	0,922 5
75	"	0,914 5	0,917 6
80	"	0,909 8	0,912 8
85	"	0,905 3	0,908 1
90	"	0,900 9	0,903 4
95	"	0,896 6	0,898 9
100	"	0,892 4	0,894 5
105	"	0,888 2	0,889 9
110	"	0,884 1	0,885 6
115	"	0,880 1	"
120	"	0,876 1	"
125	"	0,872 2	"
130	"	0,868 3	"
135	"	0,864 4	"
140	"	0,860 6	"
145	"	0,856 8	"

L'inspection de ces nombres nous montre que les alcools méthylique, amylique et éthylique suivent *sensiblement* la même loi de contraction, à partir de leurs températures d'ébullition respectives; c'est-à-dire que des volumes égaux de ces liquides, pris à leurs températures d'ébullition, conserveront *sensiblement* leur égalité à des températures équidistantes des premières.

Examinons maintenant, sous le même point de vue, les éthers correspondants de ces divers alcools.

Bromures d'éthyle et de méthyle.

Tableau des volumes du bromure d'éthyle de 5 en 5 degrés, depuis — 30 degrés jusqu'à + 40°,7, en prenant pour unité son volume à 0 degré (1).

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.
— 30°	0,961 917 343	0°	1,000 000 000	30°,0	1,042 300 668
— 25	0,967 871 546	5	1,006 727 784	35,0	1,049 910 835
— 20	0,973 712 786	10	1,013 543 312	40,0	1,057 826 141
— 15	0,980 216 352	15	1,020 469 256	40,7	1,058 963 337
— 10	0,986 756 958	20	1,027 488 292	"	"
— 5	0,993 339 777	25	1,034 643 097	"	"

Comparaison du coefficient moyen de la dilatation du bromure d'éthyle avec le coefficient vrai :

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence.
— 30°,0	0,001 290 277	0,001 269 422	+ 2,40 p. 100.
0°,0	0,001 337 628	0,001 338 801	— 0,09
40°,7	0,001 540 060	0,001 448 731	+ 6,31

(1) *Voyez* pour la formule d'interpolation qui a servi à calculer ce tableau, les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV, p. 369.

Tableau des volumes du bromure de méthyle, de 5 en 5 degrés, depuis — 35 jusqu'à + 13 degrés, en prenant pour unité son volume à 0 degré (2).

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.
— 35°	0,950 851 867	— 15°	0,979 133 840	5°	1,007 173 139
— 30	0,957 455 725	— 10	0,986 065 657	10	1,014 597 399
— 25	0,964 913 632	— 5	0,992 937 700	13	1,019 218 001
— 20	0,972 010 517	0	1,000 000 000	"	"

Comparaison du coefficient moyen de la dilatation absolue du bromure de méthyle avec le coefficient vrai, en prenant pour unité le volume à 0 degré :

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence.
0°	0,001 415 206	0,001 423 544	— 0,59 p. 100.
13°	0,001 559 038	0,001 493 693	+ 4,38

(2) *Voyez* pour la formule à l'aide de laquelle on a calculé ce tableau, les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV, p. 376.

Contraction comparative du bromure d'éthyle et du bromure de méthyle pour des intervalles égaux de température comptés à partir de leurs températures d'ébullition respectives.

DISTANCES des températures d'ébullition.	VOLUME du bromure éthylique.	VOLUME du bromure méthylique.
0°	1,000 0	1,000 0
5	0,992 5	0,992 6
10	0,985 3	0,985 4
15	0,978 2	0,978 4
20	0,971 3	0,971 5
25	0,964 3	0,964 7
30	0,958 0	0,957 9
35	0,951 6	0,950 9
40	0,945 2	0,943 8
45	0,938 9	"
50	0,932 7	"
55	0,926 5	"
60	0,920 4	"
65	0,914 8	"
70	0,909 1	"

Iodures d'éthyle et de méthyle.

Tableau des volumes de l'iodure d'éthyle, de 5 en 5 degrés, depuis — 30 jusqu'à + 70 degrés, en prenant pour unité son volume à 0 degré (1).

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.
— 30°	0,967 332 267	5°	1,005 681 729	40°	1,048 356 098
— 25	0,972 574 095	10	1,011 485 101	45	1,054 826 986
— 20	0,977 890 832	15	1,017 280 530	50	1,061 427 621
— 15	0,983 287 136	20	1,023 226 162	55	1,068 038 004
— 10	0,988 767 661	25	1,029 293 921	60	1,074 881 999
— 5	0,994 337 063	30	1,035 550 732	65	1,081 759 328
0	1,000 000 000	35	1,041 880 239	70	1,088 458 112

Comparaison du coefficient moyen de la dilatation absolue de l'iodure d'éthyle avec le coefficient vrai, en prenant pour unité son volume à 0 degré :

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence.
— 30°	0,001 018 046	0,001 088 924	— 6,51 p. 100.
0	0,001 142 251	0,001 134 467	0,68
70	0,001 480 311	0,001 263 687	17,14

(1) *Voyez* pour la formule qui a servi pour calculer ce tableau, les *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, tome XV, page 379.

Tableau des volumes de l'iodure de méthyle, de 5 en 5 degrés, depuis — 35 degrés jusqu'à + 43°,8, en prenant pour unité son volume à 0 degré (2).

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.
— 35°	0,959 233 441	— 5°	0,994 054 872	25°,0	1,031 478 894
— 30	0,965 091 865	0	1,000 000 000	30,0	1,038 206 093
— 25	0,970 957 620	5	1,006 053 292	36,0	1,045 392 689
— 20	0,976 793 098	10	1,012 222 291	40,0	1,052 922 614
— 15	0,982 458 961	15	1,018 514 531	43,8	1,058 128 551
— 10	0,988 210 373	20	1,024 937 556	"	"

Comparaison du coefficient moyen de la dilatation absolue de l'iodure de méthyle avec le coefficient vrai, en prenant pour unité son volume à 0 degré :

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence.
— 35°,0	0,001 085 098	0,001 164 759	— 6,84 p. 100.
0°,0	0,001 199 591	0,001 199 842	"
43°,8	0,001 446 938	0,001 327 135	+ 9,03

(2) *Voyez* pour la formule qui a servi pour calculer ce tableau, les *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, tome XV, page 379.

Contraction comparative de l'iodure d'éthyle et de l'iodure d méthyle, pour des abaissements égaux de température, compt à partir de leurs températures d'ébullition respectives.

DISTANCES des températures d'ébullition.	VOLUME de l'iodure d'éthyle.	VOLUME de l'iodure de méthyle.
0°	1,000 0	1,000 0
5	0,993 8	0,993 4
10	0,987 5	0,986 3
15	0,981 2	0,979 6
20	0,975 2	0,973 3
25	0,969 1	0,967 2
30	0,963 2	0,961 2
35	0,957 2	0,955 2
40	0,951 4	0,949 4
45	0,945 6	0,943 7
50	0,940 1	0,938 1
55	0,934 6	0,932 6
60	0,929 3	0,927 2
65	0,923 9	0,921 8
70	0,918 7	0,916 3
75	0,913 5	0,910 8
80	0,908 4	"
85	0,903 4	"
90	0,898 4	"
95	0,893 5	"
100	0,888 7	"
"	"	"

On voit, par ce qui précède, que cette identité, presqu complète, que nous avons remarquée entre les lois d contraction des alcools, paraît s'étendre aux éthers qu'i forment avec les hydracides : on peut même remarquer qu les petites différences que nous avions trouvées pour les a cools sont remplacées, dans les éthers *haloïdes*, par d

différences beaucoup moindres, et que ces dernières ne commencent à devenir appréciables que lorsqu'on descend à des températures extrêmement basses, et dont l'évaluation commence à devenir très-difficile.

Examinons maintenant, sous le même point de vue, quelques groupes d'éthers *salins* (1), c'est-à-dire d'éthers formés par des oxacides.

Je me suis attaché à étudier de préférence ceux que l'on peut se procurer avec le plus de facilité dans un état de très-grande pureté; j'ai choisi les éthers acétiques et les éthers butyriques.

Acétate d'oxyde d'éthyle (éther acétique de l'alcool).

Pour obtenir ce liquide, on a mélangé 15 parties d'acide sulfurique concentré avec 6 parties d'alcool à 36 degrés, en ayant soin d'empêcher le mélange de s'échauffer.

On a versé ensuite ce mélange dans une cornue tubulée sur 10 parties d'acétate de soude préalablement desséché; on a chauffé très-modérément d'abord, et plus fort ensuite vers la fin de l'opération.

On a neutralisé, par de la chaux éteinte, l'excès d'acide entraîné à la distillation, puis on a rectifié plusieurs fois au bain-marie, sur du chlorure de calcium bien sec, après une digestion de vingt-quatre heures.

Enfin, on a rectifié une dernière fois sur du chlorure de calcium qui venait d'être chauffé au rouge et qui est resté parfaitement sec après l'opération de la rectification.

Le liquide ainsi obtenu bout à $74^{\circ},14$, sous la pression de $766^{mm},50$; son odeur fraîche et éthérée rappelle faiblement celle de l'acide acétique. C'est un liquide parfaitement limpide et neutre, pouvant supporter, sans se congeler, une température de —36 degrés.

Son poids spécifique à 0 degré est 0,90691.

Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants:

(1) Ces dénominations d'éthers *salins* et d'éthers *haloïdes* ne sont employées ici que comme des abréviations commodes.

$0^{gr},4855$ de matière ont donné 0,968 d'acide carbonique, d'où 0,264 ou 54,38 pour 100 de carbone.

La même quantité de matière a donné $0^{gr},405$ d'eau, d'où 0,045 ou 9,27 pour 100 d'hydrogène.

Si l'on compare ces résultats avec ceux que donnerait la formule

$$C^8 H^8 O^4 = C^4 H^3 O^3, C^4 H^5 O,$$

on trouve :

	Par le calcul.	Par l'expérience.
Carbone.........	54,54	54,38
Hydrogène.......	9,09	9,27
Oxygène.........	36,37	36,35

Voici les nombres auxquels on a été conduit par l'observation de la dilatation de ce liquide :

TEMPÉRATURES.	VOLUME.	NUMÉROS des observations.	NUMÉRO DU THERMOMÈTRE.
Première série d'observations.			
— 36°,24	0,958 221 682	1	F.
— 20°,66	0,975 700 463	2	
— 16°,05	0,980 958 465	3	
Deuxième série d'observations.			
20°,77	1,027 427 901	1	37
41°,66	1,057 549 276	2	
68°,63	1,100 791 509	3	
72°,42	1,107 446 331	4	

La marche de la dilatation de ce liquide est représentée, avec beaucoup d'exactitude, par la formule

$$1 + \Delta t = 1 + 0{,}001\ 258\ 495\ 886 . t + 0{,}000\ 002\ 956\ 880\ 447 . t^2$$
$$+ 0{,}000\ 000\ 001\ 492\ 150 . t^3.$$

Si l'on compare le coefficient vrai de la dilatation absolue de l'acétate d'oxyde d'éthyle avec son coefficient moyen, en prenant pour unité le volume du liquide à 0 degré, voici les résultats auxquels on arrive :

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence.
—40°	0,001 029 108	0,001 142 608	—9,93 p. 100
0,0	0,001 258 496	0,001 258 533	»
74,14	0,001 719 623	0,001 489 001	15,49

Tableau des volumes de l'acétate d'oxyde d'éthyle de 5 en 5 degrés, depuis — 40 degrés jusqu'à 74°,14, en prenant pour unité son volume 0 degré.

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.
— 40°	0,954 295 671	0°	1,000 000 000	40°,00	1,055 166 345
— 35	0,959 510 851	5	1,006 366 587	45,00	1,062 755 968
— 30	0,964 866 028	10	1,012 882 139	50,00	1,070 503 514
— 25	0,970 362 320	15	1,019 547 770	55,00	1,078 410 118
— 20	0,976 000 908	20	1,026 364 596	60,00	1,086 476 806
— 15	0,981 782 826	25	1,033 333 742	65,00	1,094 759 169
— 10	0,987 709 238	30	1,040 456 356	70,00	1,103 112 827
— 5	0,993 781 257	35	1,047 733 513	74,14	1,110 394 506

Acétate d'oxyde de méthyle (éther acétique de l'esprit-de-bois).

Tableau des volumes de l'acétate d'oxyde de méthyle, de 5 en 5 degrés, depuis — 35 degrés jusqu'à + 59°,5, en prenant pour unité son volume à 0 degré (1).

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.
— 35°	0,957 023 613	0°	1,000 000 000	35°,0	1,049 105 425
— 30	0,963 025 272	5	1,006 553 048	40,0	1,056 776 328
— 25	0,969 153 297	10	1,013 254 782	45,0	1,064 598 341
— 20	0,975 210 787	15	1,020 107 389	50,0	1,072 604 384
— 15	0,981 212 029	20	1,027 117 069	55,0	1,080 787 941
— 10	0,987 327 182	25	1,034 284 007	59,5	1,088 307 477
— 5	0,993 593 442	30	1,041 612 404	"	"

Comparaison du coefficient moyen de la dilatation absolue de l'acétate d'oxyde de méthyle avec le coefficient vrai, en prenant pour unité son volume à 0 degré :

Température de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence.
— 30°,0	0,001 132 859	0,001 232 491	— 8,09 p. 100.
0°,0	0,001 295 954	0,001 295 960	"
59°,5	0,001 687 434	0,001 484 159	13,70

(1) Voyez pour la formule dont on a fait usage pour calculer ce tableau, les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV, p. 387.

La comparaison des lois de contraction de ces deux derniers éthers va nous montrer qu'ils se comportent comme les éthers haloïdes que nous avons déjà comparés.

DISTANCE des températures d'ébullition.	VOLUME de l'acétate d'oxyde d'éthyle.	VOLUME de l'acétate d'oxyde de méthyle.
0°	1,000 0	1,000 0
5	0,992 2	0,992 3
10	0,984 6	0,984 8
15	0,977 2	0,977 5
20	0,970 0	0,970 3
25	0,962 9	0,963 3
30	0,955 9	0,956 4
35	0,949 1	0,949 7
40	0,942 4	0,943 1
45	0,935 9	0,936 7
50	0,929 5	0,930 4
55	0,923 3	0,924 3
60	0,917 2	0,918 3
65	0,911 2	0,912 4
70	0,905 3	0,906 5
75	0,899 6	0,901 0
80	0,894 0	0,895 5
85	0,888 6	0,889 9
90	0,883 3	0,884 3
95	0,878 1	0,878 8
100	0,873 0	"
105	0,868 1	"
110	0,863 3	"
"	"	"

Les différences sont ici beaucoup plus faibles que dan les exemples précédents; et, bien qu'elles soient toutes dan le même sens, leur petitesse et leurs fluctuations, tantô dans un sens, tantôt dans l'autre, doivent nous porter

croire qu'elles peuvent être dues aux nombreuses causes d'erreur qu'il est si difficile d'éviter dans des recherches de cette nature.

Butyrate d'oxyde de méthyle (éther butyrique de l'esprit-de-bois).

On prépare maintenant cette substance avec la plus grande facilité, en suivant la méthode indiquée par MM. Pelouze et Gélis dans leur beau travail sur l'acide butyrique et ses dérivés.

On prend 100 parties d'acide butyrique et 100 parties d'esprit-de-bois purifié, et l'on ajoute au mélange 50 à 60 parties d'acide sulfurique concentré; le mélange s'échauffe spontanément, et le liquide se sépare presque instantanément en deux couches dont la supérieure est l'éther qu'on se proposait d'obtenir.

Il est bon d'agiter à diverses reprises le mélange pour faciliter la réaction, et même de porter ce mélange pendant quelque temps à 60 ou 80 degrés, lorsque le liquide, échauffé par la réaction spontanée, commence à se refroidir.

On ajoute ensuite de l'eau, on décante l'éther au moyen d'un entonnoir, et on le lave à plusieurs reprises avec de l'eau distillée; on le met ensuite en digestion sur du chlorure de calcium, et l'on ajoute un peu de craie en poudre pour enlever les dernières traces d'acide; on agite à plusieurs reprises pour multiplier le contact; enfin, on rectifie le produit deux ou trois fois de suite sur du chlorure de calcium bien sec.

On obtient ainsi un liquide parfaitement neutre, incolore, dont l'odeur, assez agréable, rappelle celle des ananas et des pommes de reinette; cette odeur ne rappelle pas sensiblement celle de l'esprit-de-bois, si ce dernier avait été préalablement purifié avec beaucoup de soin.

Le poids spécifique, à 0 degré, du butyrate d'oxyde de

méthyle est 1,02928; il bout à 102°,1 sous une pression de 743^{mm},90. Pour obtenir une ébullition régulière de ce produit, il faut mettre au fond de la cornue quelques petits bouts de fils de verre étiré, mélangés de quelques bouts de fils d'argent ou de platine. Sans cette précaution, il se produirait de violents soubresauts pendant l'ébullition, comme avec presque tous les composés dérivés de l'esprit-de-bois; ces soubresauts, dans le cas du liquide que nous étudions, sont accompagnés de variations brusques de température qui peuvent s'élever à 5 ou 6 degrés.

Lorsqu'au lieu d'employer, pour la préparation de cet éther, de l'esprit-de-bois purifié, on se borne à prendre de l'esprit-de-bois incolore du commerce, l'éther que l'on obtient renferme en outre une partie des matières non éthérifiables que l'on rencontre ordinairement dans l'esprit-de-bois, et il est extrêmement difficile de l'en dépouiller complétement.

Ainsi, j'ai eu entre les mains un échantillon de butyrate d'oxyde de méthyle, qui m'avait été confié, dans lequel ces impuretés se traduisaient par une variation de 17 degrés dans la température d'ébullition depuis le commencement jusqu'à la fin de la distillation.

En employant, pour la préparation de cet éther, un échantillon de l'esprit-de-bois qui avait été purifié avec soin pour mes précédentes recherches, j'ai obtenu de prime abord un produit dont la température d'ébullition est restée remarquablement fixe.

Son analyse m'a donné les résultats suivants :

0^{gr},488 de matière ont donné 0,4385 d'eau, équivalant à 9,99 pour 100 d'hydrogène; et 1,05025 d'acide carbonique, équivalant à 58,69 pour 100 de carbone.

Comparons ces résultats à ceux qu'on déduirait de la formule

$$C^2 H^3 O, C^8 H^7 O^3.$$

On a :

	Par le calcul.	Par l'expérience.
Carbone.......	58,82	58,69
Hydrogène.....	9,81	9,99
Oxygène.......	31,37	31,32

Butyrate d'oxyde de méthyle (suite).

En prenant pour unité le volume à 0 degré, on a trouvé les nombres suivants, pour exprimer son volume à différentes températures :

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	NUMÉROS des observations.	NUMÉRO du thermomètre.
13°,28	1,016 606 795	1	37
33,76	1,042 866 228	2	
52,00	1,068 004 415	3	
76,95	1,105 276 102	5	
99,83	1,143 016 711	4	

Ces résultats se laissent assez bien représenter par la formule

$$1+\Delta_t = +0{,}001\ 239\ 895\ 926.t + 0{,}000\ 000\ 626\ 024\ 909.t^2 + 0{,}000\ 000\ 013\ 065\ 664.t^3$$

Si l'on compare le coefficient moyen de la dilatation absolue du butyrate d'oxyde de méthyle avec le coefficient vrai, on trouve, en prenant pour unité le volume à 0 degré :

Températ de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence.
0°,0	0,001 239 896	0,001 240 223	— 0,03 p. 100.
102,1	0,001 776 201	0,001 440 012	+23,35

Tableau des volumes du butyrate méthylique, calculés de 5 en 5 degrés, depuis — 30 degrés jusqu'à + 102°,1, en prenant pour unité son volume à 0 degré.

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.
— 30°	0,963 013 773	20°	1,025 052 853	70°,0	1,094 339 739
— 25	0,969 189 717	25	1,031 592 813	75,0	1,102 025 660
— 20	0,975 328 213	30	1,038 113 071	80,0	1,109 874 689
— 15	0,981 598 340	35	1,044 723 427	85,0	1,117 938 134
— 10	0,987 650 577	40	1,051 433 679	90,0	1,126 186 302
— 5	0,993 814 538	45	1,058 253 625	95,0	1,134 642 160
0	1,000 000 000	50	1,065 193 065	100,0	1,143 315 506
+ 5	1,006 216 764	55	1,072 261 801	102,1	1,147 025 527
10	1,012 474 627	60	1,079 469 623	″	″
15	1,018 783 412	65	1,086 826 358	″	″

Butyrate d'oxyde d'éthyle **(éther butyrique de l'alcool).**

On le prépare comme le butyrate d'oxyde de méthyle, et comme son poids spécifique est moindre que celui de ce dernier liquide, il se rassemble plus vite que lui sur l'eau acide qui reste au fond de la fiole ou du ballon dans lequel se fait la préparation.

C'est un liquide parfaitement neutre, très-inflammable, d'une odeur très-forte de pomme de reinette et d'ananas.

Il bout à 119 degrés, sous une pression de 746^{mm},50.

Son poids spécifique à 0 degré est 0,90193.

Le petit excès de la température d'ébullition que j'avais trouvée, comparée à celle qu'ont donnée MM. Pelouze et Gélis, m'imposait l'obligation d'en répéter plusieurs fois l'analyse.

I. Dans une première analyse, 0^{gr},3045 de matière ont donné 0,692 d'acide carbonique, équivalant à 0,18873 ou 61,97 p. 100 de carbone.

La même quantité de matière a donné 0,289 d'eau, équivalant à 0,03211 ou 10,54 pour 100 d'hydrogène.

II. Dans une seconde analyse, $0^{gr},581$ de la même substance ont donné 1,318 d'acide carbonique, d'où 0,3595 ou 61,88 pour 100 de carbone.

La même quantité de matière a donné 0,542 d'eau, représentant 0,06222 ou 10,37 pour 100 d'hydrogène.

Comparant ces résultats avec ceux que donnerait le calcul, d'après la formule

$$C^4 H^5 O, C^8 H^7 O^3,$$

on trouve :

	Calcul.	1re exper.	2e exper.
Carbone......	62,07	61,97	61,88
Hydrogène....	10,34	10,54	10,37
Oxygène......	27,59	27,49	27,59

L'étude de la dilatation de ce liquide a conduit aux résultats suivants, en prenant pour unité son volume à 0 degré :

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	NUMÉROS de l'observation.	NUMÉRO du thermomètre.
Première série d'observations.			
13°,11	1,015 833 048	1	37
40,69	1,050 596 030	2	
66,55	1,087 063 703	4	
86,84	1,118 271 051	3	
Seconde série d'observations.			
13°,71	1,016 582 971	1	37
99,73	1,140 175 135	2	
108,41	1,154 538 023	4	
117,97	1,169 792 252	3	

L'ensemble des observations de la première série et la première de la seconde série sont représentés avec beau-

coup d'exactitude par une formule de la forme

$$1 + \Delta t = 1 + at + bt^2 = ct^3,$$

dans laquelle on aurait :

$$a = 0,001\ 202\ 792\ 100,$$
$$b = 0,000\ 000\ 072\ 233\ 787,$$
$$c = 0,000\ 000\ 022\ 634\ 601.$$

Mais les trois dernières observations de la seconde série ne seraient plus représentées avec la même exactitude au moyen de ces coefficients ; elles sont, au contraire, représentées assez fidèlement lorsqu'on prend

$$a = 0,000\ 632\ 742\ 605,$$
$$b = 0,000\ 012\ 763\ 201\ 629,$$
$$c = 0,000\ 000\ 050\ 278\ 402.$$

Comparaison du coefficient moyen de la dilatation absolue du butyrate éthylique avec son coefficient vrai, en prenant pour unité le volume à 0 degré :

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence.
0°	0,001 202 792	0,001 203 358	0,00 p. 100.
119	0,001 534 408	0,001 439 571	6,55

Tableau des volumes du butyrate d'oxyde d'éthyle de 5 en 5 degrés, depuis — 15 jusqu'a + 119 degrés, en prenant pour unité son volume à la température de la glace fondante.

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.
— 15°	0,981 897 979	35°	1,043 156 667	85°	1,116 159 690
— 10	0,987 956 679	40	1,049 683 871	90	1,123 975 811
— 5	0,993 985 016	45	1,056 334 495	95	1,132 180 988
0	1,000 000 000	50	1,063 149 514	100	1,140 627 875
5	1,006 018 596	55	1,070 137 902	105	1,148 948 868
10	1,012 057 789	60	1,077 316 641	110	1,157 115 873
15	1,018 134 525	65	1,084 701 700	115	1,165 091 480
20	1,024 256 812	70	1,092 313 060	119	1,171 308 966
25	1,030 468 614	75	1,099 954 692	"	"
30	1,036 716 567	80	1,107 974 579	"	"

Contraction comparative du butyrate d'oxyde d'éthyle et du butyrate d'oxyde de méthyle, pour des intervalles égaux de température, comptés à partir de leurs températures d'ébullition respectives.

DISTANCES des températures d'ébullition.	VOLUME du butyrate d'oxyde d'éthyle.	VOLUME du butyrate d'oxyde de méthyle.
0°	1,000 0	1,000 0
5	0,993 3	0,992 4
10	0,986 5	0,984 9
15	0,979 5	0,977 7
20	0,972 4	0,970 6
25	0,965 2	0,963 6
30	0,958 3	0,956 9
35	0,951 5	0,950 3
40	0,944 6	0,943 8
45	0,937 8	0,937 5
50	0,931 3	0,931 2
55	0,924 8	0,925 1
60	0,918 5	0,919 2
65	0,912 4	0,913 3
70	0,906 5	0,907 5
75	0,900 7	0,901 7
80	0,895 0	0,896 1
85	0,889 5	0,890 5
90	0,884 0	0,885 0
95	0,878 7	0,879 5
100	0,873 4	0,874 1
105	0,868 2	0,868 7
110	0,863 0	0,863 3
115	0,857 9	0,858 0
120	0,852 7	0,852 6
125	0,847 6	0,847 2
130	0,842 4	0,841,8
135	0,837 3	"

Dans ce groupe encore, l'accord est assez remarquable, et les petites variations qui ont lieu tantôt dans un sens et tantôt dans l'autre, semblent indiquer que cet accord est bien réel.

Avant de résumer les principaux faits qui découlent des résultats consignés dans ce Mémoire, je vais rassembler dans un tableau les valeurs comparatives des coefficients vrais et des coefficients moyens de la dilatation absolue des liquides sur lesquels ont porté mes études dans les présentes recherches. Ces coefficients ont tous été calculés dans l'hypothèse où l'on prendrait pour unité le volume de chaque liquide à la température de la glace fondante.

DÉSIGNATION DES LIQUIDES.	TEMPÉRATURE de comparaison.	COEFFICIENT VRAI.	COEFFICIENT MOYEN.
Alcool méthylique.....	$-35^{\circ},0$	0,001 109 738	0,001 141 901
Idem..........	0,0	0,001 185 570	0,001 185 817
Idem...........	63,0	0,001 491 250	0,001 329 747
Alcool amylique......	0,0	0,000 890 011	0,000 889 306
Idem...........	100,0	0,001 339 328	0,001 068 560
Idem...........	131,8	0,001 606 382	0,001 164 842
Alcool éthylique......	$-30,0$	0,000 944 782	0,000 997 311
Idem...........	0,0	0,001 048 630	0,001 048 663
Idem.	78,3	0,001 347 576	0,001 195 509
Bromure éthylique....	$-30,0$	0,001 290 277	0,001 269 422
Idem...........	0,0	0,001 337 628	0,001 338 801
Idem....	40,7	0,001 540 060	0,001 448 731
Bromure méthylique...	0,0	0,001 415 206	0,001 423 544
Idem...........	13,0	0,001 559 038	0,001 493 693
Iodure éthylique......	$-30,0$	0,001 018 046	0,001 088 924
Idem...........	0,0	0,001 142 251	0,001 134 467
Idem...........	70,0	0,001 480 311	0,001 263 687
Iodure méthylique....	$-35,0$	0,001 085 098	0,001 164 759
Idem...........	0,0	0,001 199 591	0,001 199 842
Idem...........	43,8	0,001 446 938	0,001 327 135
Butyrate méthylique...	0,0	0,001 239 896	0,001 240 223
Idem...........	102,1	0,001 776 201	0,001 440 012
Butyrate éthylique	0,0	0,001 202 792	0,001 203 358
Idem...........	119,0	0,001 534 408	0,001 439 571
Acétate éthylique.....	$-40,0$	0,001 029 108	0,001 142 608
Idem...........	0,0	0,001 258 496	0,001 258 533
Idem...........	74,14	0,001 719 623	0,001 489 001
Acétate méthylique...	$-30,0$	0,001 132 859	0,001 232 491
Idem...........	0,0	0,001 295 954	0,001 295 560
Idem......... .	59,5	0,001 687 434	0,001 484 159

L'inspection du tableau qui précède nous montre :

1°. Que, pour tous ces liquides, le coefficient moyen de la dilatation absolue et le coefficient vrai croissent avec la température;

2°. Que le coefficient vrai surpasse toujours le coefficient moyen, aux températures supérieures à celle de la glace fondante, et que l'inverse a généralement lieu aux températures inférieures à 0 degré;

3°. Que la différence peut s'élever quelquefois jusqu'à 38 pour 100, comme on le voit pour l'alcool amylique à 131°,8;

4°. Qu'il ne paraît y avoir aucun rapport facile à saisir entre la grandeur de cette différence et l'élévation de la température d'ébullition du liquide, puisque nous voyons cette différence s'élever à plus de 23 pour 100 dans le butyrate d'oxyde de méthyle à 102°,1, tandis qu'elle n'atteint pas 7 pour 100 dans le butyrate d'oxyde d'éthyle à 119 degrés, température d'ébullition de ce liquide : la même remarque peut s'appliquer à la plupart des autres liquides;

5°. Que le coefficient vrai croît beaucoup plus rapidement que le coefficient moyen, et que, pour un intervalle de température de moins de 132 degrés, la variation peut s'élever à plus de 80 pour 100, comme nous le voyons pour l'alcool amylique.

De même, nous voyons ce coefficient éprouver une variation de plus de 33 pour 100 pour un intervalle de 59°,5 dans l'acétate d'oxyde de méthyle, etc., etc.

Il résulte de là qu'on s'exposerait à de graves erreurs en employant, dans les calculs relatifs aux variations de volume des liquides, le coefficient moyen de leur dilatation à la place de leur coefficient vrai, même en n'employant ce coefficient moyen qu'entre des limites de températures assez peu étendues. Les formules que j'ai données pour chaque liquide permettront d'en calculer le coefficient vrai de la dilatation pour une température quelconque.

De l'ensemble des faits exposés dans ce Mémoire semblent découler encore les conséquences suivantes :

1°. L'alcool amylique, l'acool éthylique et l'alcool méthylique paraissent suivre la même loi de contraction, si l'on prend pour point de départ leurs températures d'ébullition respectives, et que l'on compare ces liquides à des températures équidistantes de leurs températures d'ébullition.

2°. Si l'on prend des volumes égaux de bromure de méthyle et de bromure d'éthyle à leurs températures d'ébullition respectives, ces volumes resteront encore sensiblement égaux à des températures équidistantes de leurs températures d'ébullition.

3°. Des volumes égaux d'iodure de méthyle et d'iodure d'éthyle, pris à leurs températures d'ébullition respectives, conserveront sensiblement leur égalité à des températures équidistantes de ces températures d'ébullition.

4°. L'acétate d'oxyde d'éthyle et l'acétate d'oxyde de méthyle suivent aussi la même loi de contraction, en prenant pour point de départ des volumes égaux de ces deux liquides à leurs températures d'ébullition respectives.

5°. Le butyrate d'oxyde d'éthyle et le butyrate d'oxyde de méthyle, pris dans les mêmes conditions, suivent aussi la même loi de contraction.

L'accord que l'on observe dans la marche de la contraction des liquides de chacun de ces groupes nous porte à croire que, en général, les composés homologues dérivés de l'alcool éthylique et de l'alcool méthylique, et probablement aussi ceux de l'alcool amylique, suivent la même loi de contraction, en prenant pour points de départ les températures d'ébullition respectives de ces liquides, et en les comparant à des températures équidistantes de ces températures d'ébullition.

Dans un prochain Mémoire, dont les matériaux sont déjà très-nombreux, j'aurai l'honneur de soumettre au juge-

ment de l'Académie le résultat de mes recherches sur de nombreux groupes de composés liquides formés par la combinaison d'un élément commun avec des éléments isomorphes. J'examinerai ensuite un assez grand nombre de groupes de composés liquides isomères, et de composés dérivés les uns des autres par substitution.

J'espère que l'ensemble de ces recherches me permettra d'étudier avec quelque fruit diverses questions de physico-chimie moléculaire d'un assez grand intérêt, et, en particulier, la théorie des volumes atomiques ou spécifiques dont les premiers principes ont été émis par M. Dumas, il y a déjà une vingtaine d'années, et sur laquelle il a été publié, en Allemagne, pendant ces dernières années, de si nombreux et de si volumineux Mémoires.

REMARQUES

Sur quelques dispositions particulières de l'affinité chimique;

PAR M. E. MILLON.

Les faits que je réunis dans cette Note sont relatifs au sulfate de chaux et à l'acide sulfovinique. On observe, dans la constitution du sulfate calcaire et dans la combinaison de l'alcool avec l'acide sulfurique, deux phénomènes singuliers, de nature différente sans doute, mais qui, dans certains cas, semblent l'un et l'autre sous la dépendance de ce qu'on nomme si vaguement le *temps*. Ainsi l'on constate que l'acide sulfurique, versé dans l'alcool, ne forme de l'acide sulfovinique qu'à l'aide du temps ou de conditions qui doivent représenter des forces chimiques équivalentes. On reconnaît, d'un autre côté, que le sulfate de chaux, qui se produit lentement, retient son eau de combinaison à une température où se déshydrate le sulfate de chaux précipité ou gâché.

Si les actions chimiques plus ou moins rapides qui président à la formation d'un sel de composition définie, comme le sulfate de chaux, disposent ses molécules de différentes façons; si le temps est parfois nécessaire à l'union de l'acide sulfurique et de l'alcool, bien que ces deux principes se mêlent immédiatement et en toute proportion; quelle attention scrupuleuse ne faut-il pas apporter à des circonstances chimiques qu'on négligeait? Quelles nuances délicates ne doit-on pas découvrir entre des faits jusqu'ici confondus?

Pour établir les deux circonstances essentielles que je voudrais mettre surtout en évidence, il a fallu faire passer le sulfate de chaux et l'acide sulfovinique par une étude assez minutieuse. J'en ai consigné tous les résultats : mais, à part le rapprochement qui vient d'être indiqué, les deux sujets s'isolent de tous points.

Sulfate de chaux.

Ce sel contient 2 équivalents d'eau: $SO^3, HO + CaO, HO$.

Suivant M. Graham, il ne perd rien à + 100 degrés, et devient anhydre à + 130 degrés.

Les résultats généraux d'hydratation, que j'ai obtenus, apportent des changements notables à cette indication.

Le sulfate de chaux, quels que fussent sa forme, son origine et son mode de formation, a constamment supporté une première perte, variant de 15 à 17 pour 100. Cette quantité représente $1\frac{1}{2}$ équivalent d'eau : son élimination est parfaitement tranchée et ne peut se confondre avec la perte d'eau totale qui varie de 20 à 22 pour 100 et correspond à 2 équivalents d'eau.

Voici maintenant les détails de l'expérience.

I. Sulfate de chaux artificiel; précipité à froid par la double décomposition du chlorure de calcium et du sulfate de zinc; desséché au-dessus de l'acide sulfurique jusqu'à ce que le poids demeure invariable.

Poids du sulfate : $1^{gr},6785$.

Perte en six heures, de + 80 à 85 degrés : $0^{gr},2855$ égale à 17,00 pour 100.

La perte n'augmente plus en prolongeant l'action de la même température, 80 à 85 degrés, durant sept heures.

Le même sulfate, complétement déshydraté, perd 22 pour 100.

II. Sulfate de chaux artificiel : précipité ; obtenu dans des liqueurs bouillantes par la double décomposition du chlorure de calcium et du sulfate de zinc ; desséché, etc.

Poids du sulfate : $1^{gr},260$.

Perte de + 80 à 85 degrés : $0^{gr},198$ égale à 15,71 p. 100.

Le poids reste ensuite invariable à la même température.

La perte totale est de 0,263 égale à 20,87 pour 100.

III. Plâtre gâché.

Poids du sulfate : $1^{gr},103$.

Perte de 80 à 85 degrés : $0^{gr},170$ égale à 16,22 pour 100.

Perte totale : $0^{gr},225$ égale à 20,39 pour 100.

IV. Sulfate de chaux : précipité ; dissous ensuite dans l'acide chlorhydrique, où il cristallise en fer de lance.

Poids du sulfate : $1^{gr},4815$.

Il est exposé, durant quinze heures, de 80 à 85°, sans rien perdre de son poids.

La perte d'eau ne s'établit qu'à + 105 degrés.

Perte à 105 degrés : $0^{gr},228$ égale à 15,38 pour 100.

La chaleur est ensuite maintenue à 105 degrés, pendant quatre heures, sans diminution dans le poids.

La perte totale est de 0,308 égale à 20,78 pour 100.

V. Sulfate de chaux de Montmartre, cristallisé en fer de lance.

Poids du sulfate : $1^{gr},073$.

Aucune perte de 80 à 85 degrés.

Perte à 105 degrés : 0,165 égale à 15gr,37 pour 100.

Perte totale : 0gr,223 égale à 20,78 pour 100.

VI. Sulfate de chaux fibreux.

Poids du sulfate : 0gr,875.

Il est exposé, durant quinze heures, à + 85 degrés, sans changer de poids.

Perte à 105 degrés : 0gr,154 égale à 17,60 pour 100.

Le sel est ensuite exposé, durant douze heures, à + 105 degrés, sans que la perte d'eau augmente d'un seul milligramme.

La perte totale est de 0gr,198 égale à 22,62 pour 100.

VII. Albâtre de Volterre.

Poids : 1gr,723.

Pas de perte de 80 à 85 degrés.

A 110 degrés, perte : 0gr,270 égale à 15,61 pour 100.

Le tube est ensuite maintenu plusieurs heures à 110 degrés, sans varier.

La perte totale est de 0gr,359 égale à 20,83 pour 100.

VIII. Gypse en neige.

Poids : 2gr,1055.

Pas de perte à 85 degrés.

Perte à 110 degrés : 0gr,328 égale à 15,57 pour 100.

Le tube est ensuite maintenu plusieurs heures à 110 degrés, sans rien perdre.

Perte totale : 0gr,448 égale à 21,27 pour 100.

IX. Gypse fibreux d'Amérique.

Poids : 2gr,0955.

Pas de perte à 85 degrés.

Perte à 110 degrés : 0gr,323 égale à 15,41 pour 100.

Le poids ne varie plus à 110 degrés.

Perte d'eau totale : 0gr,431 égale à 20,59 pour 100.

X. Gypse prismatique de Sicile.

Poids : 2gr,0815.

Pas de perte à 85 degrés.

Perte à 110 degrés : 0gr,3245 égale à 15,58 pour 100.

Le poids reste ensuite invariable à 110 degrés.

Perte d'eau totale : 0gr,4235 égale à 20,44 pour 100.

Ainsi, tous les sulfates de chaux naturels retiennent leur eau d'hydratation à 85 degrés et ne la perdent que de 105 à 110 degrés. Le sulfate de chaux artificiel, cristallisé dans l'acide chlorhydrique, est aussi dans le même cas. Le sulfate de chaux artificiel, au contraire, lorsqu'il est précipité à froid ou à chaud, perd les trois quarts de son eau d'hydratation à la température de + 80 à 85 degrés. Le plâtre gâché se déshydrate aussi à cette température inférieure.

On voit que tous les sulfates de chaux supportent une perte d'eau fractionnée, et que le second état d'hydratation doit s'exprimer par

$$(SO^3)^2, HO + 2CaO.$$

Le dernier quart d'eau d'hydratation ne s'enlève que très-lentement, si l'on ne porte point la chaleur jusqu'au voisinage de 200 à 300 degrés; à 125 et 145 degrés, on ne sépare que des traces d'eau en plusieurs heures. Cette résistance est certainement très-favorable à la cuisson du plâtre destiné aux constructions; elle prévient la déshydratation complète, même avec une température un peu forte.

J'ai reconnu que les chaux anhydrosulfatées, dans lesquelles on retrouve quelques centièmes d'eau, perdent cette eau par portions fractionnées.

Un échantillon d'anhydrite lamelleuse de New-Jersey, que M. Dufrénoy avait eu la bonté de faire mettre à ma disposition (1), a perdu 3,65 pour 100 d'eau. Cette quan-

(1) Tous les minéraux précédents provenaient aussi de l'École des Mines.

tité aurait pu appartenir entièrement au dernier quart d'eau, ce qui eût été l'indice de la déshydratation partielle d'un gypse primitif, par le fait d'une température limitée de 105 à 125 degrés. Mais il n'en fut pas ainsi : les 3,65 pour 100 d'eau furent éliminés par fractions distinctes. La première perte se fit à 105 degrés, et fut de 2,89 pour 100; le poids resta ensuite invariable, malgré l'application très-prolongée de la chaleur, au même degré. Le reste de l'eau, 0,76 pour 100, ne s'enleva qu'à une température plus haute.

Ainsi, l'eau de l'anhydrite a été enlevée exactement comme le serait celle du plâtre gâché; elle a certainement été reprise à l'atmosphère par un sulfate de chaux primitivement anhydre, et cette donnée confirme l'examen que l'on fait à la loupe des parties opaques de cette roche, lesquelles se dessinent en petits cristaux de chaux sulfatée de la variété trapézienne (1).

---

(1) La première idée des différences que je signale entre le sulfate de chaux précipité et le sulfate de chaux cristallisé doit peut-être se reporter à un travail de Withering (*Transactions philosophiques*, 1784). Il avait reconnu que le carbonate de baryte artificiel se distinguait du carbonate de baryte natif par l'action de la chaleur : celle-ci agissait plus facilement sur le carbonate artificiel et en chassait l'acide carbonique, tandis que le carbonate naturel résistait. Mais cette différence fut attribuée à l'eau, et cette explication amena les expériences de Priestley, qui décomposa le carbonate de baryte naturel dans un courant de vapeur d'eau; puis celles de Clément et Desorme, qui remplacèrent l'eau par un courant d'air, et arrivèrent au même résultat.

Des expériences très-précises de MM. Descloizeaux et Delesse (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série; tome XIII, page 425) sur deux barytocalcites, ont démontré que ce minéral, qui offrait une résistance extraordinaire à l'action de la chaleur, cédait au contraire facilement son acide carbonique à la calcination, si, après l'avoir dissous dans l'acide chlorhydrique, on en précipitait les deux bases à l'état de carbonate. M. Pelouze, au sujet d'une Note sur l'acide hypochloreux, présenta quelques observations générales sur les mêmes corps, considérés à l'état amorphe et à l'état cristallisé; il citait trois faits qui lui auraient appartenu en propre : 1° la décomposition comparativement plus rapide de l'oxyde jaune et de l'oxyde rouge de mercure; 2° celle de la craie et du spath d'Islande; 3° enfin celle du bioxyde

Alcool et acide sulfurique.

Le fait qui a servi de point de départ aux phénomènes particuliers que j'ai observés dans les réactions de l'acide sulfurique sur l'alcool, est très-simple. J'avais voulu, il y a quelques années, apporter un soin particulier à la préparation de l'acide sulfovinique; le mélange d'alcool et d'acide sulfurique, bien rectifiés l'un et l'autre, avait été fait dans un creuset de platine entouré de glace et de sel marin: le mélange acide étant saturé ensuite, je n'obtins pas la moindre trace de sulfovinate.

Plus tard, je voulus savoir au juste à quelles conditions tenait la formation de l'acide sulfovinique. Je découvris bientôt que la combinaison était sous la dépendance de plusieurs circonstances, dont les principales sont: 1° la proportion relative d'alcool et d'acide sulfurique; 2° la chaleur qu'on applique au mélange; 3° l'échauffement des deux liquides au moment où on les verse l'un dans l'autre; 4° le temps durant lequel l'alcool et l'acide sulfurique restent en contact.

Pour isoler et mettre en évidence ces influences assez délicates, j'ai d'abord employé un acide sulfurique et un alcool de composition bien définie. L'acide sulfurique était monohydraté, SO^3,HO, et l'alcool était absolu, $C^4H^6O^2$, ou bien hydraté de manière à renfermer $C^4H^6O^2,HO$. Je dois déclarer de suite que cette différence dans l'état de l'alcool ne change rien à la marche de la réaction.

Afin d'apprécier la quantité d'acide sulfovinique qui s'est produite, on mélange à de l'eau distillée la même quantité d'acide sulfurique qu'on a d'autre part versée dans l'alcool. On ajoute assez d'eau pour obtenir, avec l'acide sulfurique ainsi dilué, le même volume qu'avec l'al-

---

de manganèse amorphe et cristallisé. Mais le premier de ces faits est inexact; M. Gay-Lussac a nié le second aussi bien que le premier; et le troisième aurait peut-être, comme les deux autres, besoin d'être revu.

rait assez d'anciennes pratiques auxquelles l'alchimie attachait une grande vertu, et que la pharmacie retrouverait au besoin parmi ses traditions. Elle nous représente la continuité d'action dans des circonstances où nous sommes habitués, depuis les derniers progrès de la chimie, à voir une action immédiate et instantanée. Je suis convaincu que cette combinaison lente de deux liquides, qui se sont néanmoins mélangés, ne demeurera pas un fait isolé; on reconnaîtra que d'autres liquides, miscibles l'un à l'autre, réagissent aussi avec le temps : il en sera sans doute de même d'une substance solide dissoute ou d'un gaz absorbé. J'ai dernièrement reconnu que l'acide chlorhydrique gazeux et l'acide sulfurique se combinaient de cette façon à l'acide prussique. Ce sont des faits que je publierai plus tard, avec tous les détails nécessaires; ils se sont produits incidemment dans l'étude que je faisais des altérations de l'acide prussique.

MEMOIRE

Sur la nicotine et son dosage dans les tabacs en feuilles ou manufacturés;

Par M. Th. SCHLOESING,

Ancien élève de l'École Polytechnique, élève à la Manufacture des Tabacs de Paris.

(Présenté à l'Académie des Sciences, dans la séance du 21 décembre 1846.)

On sait que le tabac renferme une substance remarquable, la nicotine, qui fut signalée pour la première fois par Vauquelin, et dont on doit la découverte à MM. Reimann et Posselt. Étudiée par M. Buchner et MM. O'Henry et Boutron, obtenue pure et analysée par M. Barral et M. Ortigosa, la nicotine a été retrouvée depuis par M. Melsens dans la fumée du tabac. Les recherches de ces chimistes ont fait connaître ses principaux caractères; mais aucun d'eux ne s'est occupé de la détermination, même

tout d'un coup l'alcool dans l'acide sulfurique de manière à produire un grand échauffement.

De sorte qu'en réalité, dans cette formation de l'acide sulfovinique, il y a trois sources d'action chimique qui sont équivalentes, à savoir : le temps, la température appliquée, et l'échauffement naturel du mélange. J'ai tenté plusieurs fois de substituer l'action de la lumière; mais l'application directe des rayons solaires les plus intenses n'a jamais accéléré la formation de l'acide sulfovinique.

Le mélange de 2 équivalents d'alcool avec 1 équivalent d'acide sulfurique se comporte exactement de même que le mélange précédent. Il est seulement plus facile d'y éviter la formation de l'acide sulfovinique. L'influence du temps et de la chaleur se fait sentir de la même façon. L'acide sulfurique produit un peu moins d'acide sulfovinique, de 73 à 74 p. 100; l'indifférence de la lumière est la même.

Mais emploie-t-on 2 équivalents d'acide sulfurique pour 1 équivalent d'alcool; les choses se passent autrement : il se fait toujours de l'acide sulfovinique; et bien plus, qu'on verse l'acide dans l'alcool, ou inversement l'alcool dans l'acide, qu'on opère ou non dans des vases métalliques, que ceux-ci soient ou ne soient pas refroidis, la proportion d'acide sulfovinique est toujours la même. Mais tout l'alcool et tout l'acide sulfurique ne se combinent point; la réaction ne porte guère que sur la moitié du mélange, et l'on ne trouve que 54 pour 100 de l'acide sulfovinique qui aurait pu se produire. Cette proportion ne change plus, si prolongé que soit le contact; et, même par l'application d'une température de + 100 degrés soutenue durant plusieurs heures, la capacité de saturation du mélange acide est restée la même. En chauffant ainsi à 100 degrés, le volume ne diminue presque pas; il faut, par conséquent que l'alcool qui ne se change point en acide sulfovinique soit encore retenu par une affinité particulière.

Cette formation lente de l'acide sulfovinique justifie-

traite par une dissolution concentrée de potasse, dont l'action se manifeste par un fort dégagement de chaleur; on laisse refroidir la liqueur, puis on l'agite avec de l'éther : la nicotine, éliminée par la potasse, passe dans ce dissolvant, en même temps que d'autres substances d'un jaune foncé. On pourrait distiller immédiatement cet éther, puis chauffer le résidu de la distillation jusqu'à 180 degrés; on obtiendrait de la nicotine peu colorée : mais, pendant cette opération, on aurait à redouter la décomposition des matières dissoutes dans l'éther en même temps que la nicotine.

L'insolubilité dans l'éther de certains sels de nicotine, et notamment de l'oxalate, fournit un moyen très-simple de se débarrasser de ces matières étrangères; on verse donc peu à peu dans la dissolution de nicotine de l'acide oxalique réduit en poudre, et on accélère la combinaison en agitant la liqueur. Si l'éther n'est pas trop aqueux, on voit apparaître un précipité blanc d'oxalate de nicotine, qui ne tarde pas à se réduire en gouttelettes, par suite de son extrême déliquescence, et à se réunir au fond du vase en une couche sirupeuse. On décante alors, on lave le sel à plusieurs reprises avec de l'éther, on le traite par la potasse, et on le reprend par de l'éther qu'on distille ensuite au bain-marie. Quand la température de l'eau bouillante devient insuffisante pour chasser ce qui reste d'eau, d'éther et d'ammoniaque, on transvase la nicotine dans une cornue tubulée, et on l'expose, dans un bain d'huile, à une chaleur de 140 degrés, pendant un jour entier. Au bout de ce temps, les vapeurs étrangères sont complétement chassées, surtout si on a eu soin de balayer la cornue avec un courant d'hydrogène sec, et on peut élever sans crainte la température jusqu'à 180 degrés: la nicotine passe alors incolore et pure. Trois jours suffisent pour distiller ainsi 200 grammes de nicotine. En fractionnant les produits de la distillation, on peut s'assurer qu'ils ont la même

densité : en outre, ils ne contiennent pas d'ammoniaque, car le chlore, en agissant sur eux, ne produit pas une trace d'azote ; ils ne contiennent pas non plus d'eau ni d'éther, car, exposés sur le mercure dans une cloche pleine d'hydrogène sec, ils ne perdent pas de leur poids, ce qui n'arriverait pas s'ils en contenaient. Je démontrerai plus loin ce fait.

En opérant sur quelques kilogrammes de tabac du Lot très-inférieur, j'ai pu obtenir, par ce procédé de préparation, plus de 200 grammes de nicotine, quantité d'autant plus considérable que je ne prenais le soin d'épuiser ni les feuilles, ni les résidus précipités par l'alcool ; aussi ai-je soupçonné dès lors que le tabac est beaucoup plus riche en nicotine qu'on ne le croit généralement, et, depuis, l'analyse a changé ce soupçon en certitude. On verra, dans la suite de ce Mémoire, que certaines qualités, celles qu'on mâche, surtout, en contiennent près de 8 pour 100 de tabac desséché.

Formule de la nicotine.

M. Barral et M. Ortigosa ont été conduits, par leurs analyses, à adopter pour la nicotine la formule

$$C^{20}H^{16}Az^{2}.$$

Après ces deux chimistes, M. Melsens a proposé la formule

$$C^{20}H^{14}Az^{2},$$

contenant 2 atomes d'hydrogène de moins. Mes analyses confirment cette dernière. Voici, en effet, les nombres que j'ai obtenus :

	I.	II.	III.	IV.	Calculé d'après $C^{20}H^{14}Az^{2}$.
Carbone ..	73,77	»	73,40	»	74,08
Hydrogène .	8,62	8,51	8,89	»	8,64
Azote......	»	»	»	17,11	17,28
					100,00

Équivalent de la nicotine.

Déduit du chlorhydrate formé en exposant de la nicotine au contact d'un excès de gaz chlorhydrique, et du chloroplatinate obtenu en versant de la nicotine dans du bichlorure de platine, l'équivalent de cette base serait 1012,5 = $C^{20} H^{14} Az^{2}$, et les formules du chlorhydrate et du chloroplatinate seraient, en atomes,

$$\bar{N}i\, H^2Ch^2, \quad \bar{N}i Ch^2\, Pt Ch^4.$$

J'ai voulu vérifier l'équivalent de la nicotine, en cherchant le poids de cette base, qui est neutralisé exactement par l'équivalent 500 de l'acide sulfurique.

Voici les résultats de quatre expériences :

I.	Nicotine.	0gr,977	d'où l'on déduit que 500 d'acide neutralisent.......	2032 de nicotine.
	Acide...	0,240		
II.	Nicotine.	0,576	*Id*.......	2024 de nicotine.
	Acide...	0,142		
III.	Nicotine.	0,346	*Id*.......	2007 de n. (1)
	Acide...	0,0863		
IV.	Nicotine.	0,318	*Id*.......	2015 de n. (1)
	Acide...	0,0789		

On voit que l'équivalent 500 d'acide sulfurique a neutralisé 2032, 2024, 2007, 2015 de nicotine, nombres rapprochés du double 2025 de l'équivalent de cette base, de telle sorte qu'il faut penser que cet équivalent doit être doublé, ou que le sulfate de nicotine, qui est neutre au tournesol, n'est qu'un sous-sulfate. Cette dernière hypothèse a moins de vraisemblance que la première : il est vrai que la neutralité des sels ne se déduit pas toujours des indications du papier de tournesol, et que certains d'entre eux, bien que neutres, ont une réaction acide ; d'autres,

(1) Ces deux nombres sont moins approchés que les précédents de 2025, à cause de la petite quantité de nicotine employée à l'expérience.

une réaction basique. Mais tel n'est pas le cas ordinaire des sels formés par un acide et une base énergiques; les sulfates neutres de potasse, d'ammoniaque, de protoxydes de fer, de manganèse, d'argent, sont aussi neutres au tournesol. Or, par son énergie, la nicotine doit être placée avant les oxydes de fer, de manganèse, d'argent, car elle précipite les deux premiers immédiatement, le dernier avec le secours de la chaleur. Si donc ces oxydes constituent des bases assez puissantes pour que leur équivalent neutralise celui de l'acide sulfurique, pourquoi n'accorderait-on pas la même faculté à la nicotine, et considérerait-on comme un sel basique le sulfate de nicotine, qui est neutre à l'égard du tournesol?

Dans le but de déterminer l'équivalent de la nicotine, j'ai tenté deux expériences d'un autre genre.

La nicotine ne précipite pas la chaux de ses dissolutions salines; mais si, dans un sel de chaux contenant de la nicotine, on fait passer de l'acide carbonique, il se forme du carbonate de chaux et un sel soluble de nicotine, et il est naturel de penser que, pour 1 équivalent de cette base, il s'en précipite 1 de carbonate calcaire :

$$\bar{N}i + A\,Ca\,O + C^2O^2 = \bar{N}i\,A + Ca\,O\,C^2O^2.$$

Dans une première expérience de ce genre, faite avec du nitrate de chaux, j'ai employé $0^{gr},742$ de nicotine, et obtenu $0^{gr},233$ de carbonate. J'ai eu soin de faire passer dans la liqueur un excès d'acide carbonique, et de faire bouillir avant de filtrer. De ces nombres on conclut, par le calcul, que, pour obtenir l'équivalent 631 du carbonate de chaux, il aurait fallu employer 2009 de nicotine, nombre approché à moins de $\frac{1}{100}$ de 2025. L'approximation aurait sans doute été plus grande, si j'avais fait servir à cette expérience une plus forte quantité de nicotine.

Dans une seconde expérience, le nitrate de chaux a été remplacé par du chlorure de barium. Avec $0^{gr},688$ de ni-

cotine, j'ai obtenu $0^{gr},410$ de carbonate de baryte : ces nombres indiquent qu'avec 2042 de nicotine, on aurait obtenu l'équivalent 1231,8 du carbonate barytique. Or 2042 est encore approché, à moins de $\frac{1}{100}$, de 2025.

Ces diverses expériences ne doivent-elles pas faire penser que l'équivalent de la nicotine doit être doublé et devenir $2025 = C^{40} H^{28} Az^{4}$? Le chlorhydrate, d'où l'on est parti pour établir un équivalent moitié moindre, peut être considéré comme un chlorhydrate acide ; ce qui n'a rien d'invraisemblable, la nicotine se trouvant, lors de la formation de ce sel, en présence d'un excès de gaz chlorhydrique. Quant au chloroplatinate, la formule

$$\overline{Ni}\, Ch^{4}\ 2\, Pt\, Ch^{4},$$

dans laquelle Ni = 2025, est aussi probable que la formule adoptée

$$Ni\, Ch^{2} Pt\, Ch^{4},$$

dans laquelle Ni = 1012,5.

J'ajouterai qu'ayant essayé de saturer de gaz chlorhydrique de la nicotine placée dans une ampoule et légèrement chauffée, je n'ai pu parvenir, dans six expériences, à deux résultats concordants, quoique je prisse soin, après l'absorption, de chasser l'excès de gaz acide par un courant d'hydrogène sec : 2025 de nicotine absorbaient des quantités d'acide comprises entre 1 et 2 équivalents ; quand la quantité d'acide absorbé s'approchait de 2 équivalents, une chaleur peu élevée suffisait pour en faire dégager beaucoup.

Préexistence de la nicotine dans le tabac.

Une question que je devais naturellement me poser avant de chercher à doser la nicotine, était de savoir si cette substance préexiste dans le tabac, et, dans cette hypothèse, elle s'y trouve à l'état de sel, puisque les dissolutions de tabac ont, en général, une réaction acide ; ou si elle se produit pendant sa préparation même, sous l'action de

la potasse. Les considérations suivantes, quoique n'étant pas des arguments sans réplique, tendent à faire rejeter cette dernière supposition.

Dans la préparation de la nicotine, la potasse peut être remplacée indifféremment par la soude, la chaux, la baryte, la magnésie, l'ammoniaque; il faut donc étendre à ces corps la propriété créatrice de la potasse, si l'on ne veut pas considérer leur action comme un simple déplacement d'une base plus faible par une base plus forte.

Les carbonates et bicarbonates de potasse et de soude, dissous dans une dissolution bouillante de tabac, occasionnent un dégagement de vapeurs âcres qui contiennent beaucoup de nicotine, comme on le constate aisément en condensant et recueillant ces vapeurs, et les traitant par du sublimé corrosif. L'explication de la présence de cette nicotine est toute naturelle, si l'on admet sa préexistence : il se produit entre le carbonate de potasse et le sel de nicotine un double échange, par suite duquel il se volatilise du carbonate de nicotine. Le carbonate de chaux m'a paru produire, mais beaucoup plus faiblement, les mêmes phénomènes que le carbonate de potasse.

Quand on fait bouillir de l'éther sur du tabac sain, la dissolution filtrée contient évidemment des petites quantités d'un sel de nicotine; en effet, si on l'évapore, et si on chauffe le résidu, l'odeur de la nicotine et de ses sels volatils se dégage sans le secours d'aucun alcali. Si, dans la même dissolution, on verse de l'éther contenant de l'acide oxalique, il se forme un précipité d'oxalate de nicotine. Ces faits s'expliquent très-bien, en admettant dans le tabac l'existence d'un sel de nicotine peu soluble dans l'éther.

Avec de l'alcool, on peut dépouiller le tabac de toute son âcreté. La dissolution précipite par le sublimé corrosif; et le précipité, jeté sur un filtre et lavé, présente les caractères du sel double de mercure et de nicotine : il est légèrement soluble dans l'eau bouillante, et répand l'odeur

de la nicotine quand on le chauffe doucement avec de la potasse.

Enfin, quand on concentre trop une dissolution aqueuse ou alcoolique de tabac, elle répand, lors même qu'elle est acide, l'odeur insupportable de la nicotine.

Ainsi la nicotine, si elle n'existait de toutes pièces, prendrait naissance, non-seulement sous l'action des alcalis, mais encore de leurs carbonates, des acides formant avec elle un sel insoluble dans l'éther, du sublimé corrosif, et d'une chaleur de 100 degrés.

Il me reste à faire connaître une propriété de la nicotine, que je ne trouve pas rapportée dans les Traités de chimie. cette base absorbe l'humidité de l'air assez rapidement : dans un jour, elle peut se charger du dixième de son poids d'eau; mais elle ne retient pas cette humidité, quand on l'expose au contact d'un gaz sec. Pour m'en convaincre, j'ai ajouté, à un poids connu de nicotine pure, quelques gouttes d'eau; je l'ai ensuite disposée sous une cloche pleine d'hydrogène, à côté d'un morceau de chlorure de calcium : au bout de quatre jours, la nicotine avait repris son poids primitif. Par des expériences semblables, je me suis assuré que la nicotine ne retient pas mieux l'ammoniaque, l'éther; pour absorber celui-ci, il suffit de remplacer le chlorure de calcium par de l'acide sulfurique.

Dosage de la nicotine.

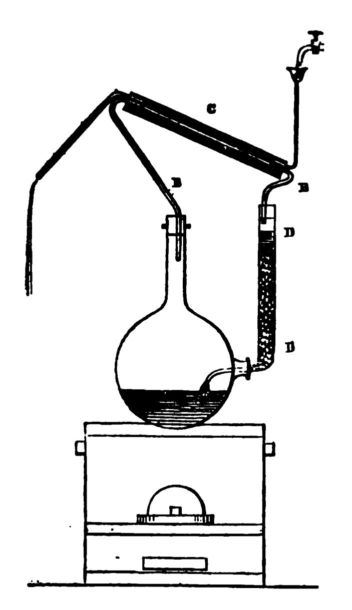
J'arrive maintenant à la description du procédé par lequel on peut doser la nicotine dans un tabac quelconque.

Il consiste à isoler la nicotine au moyen de l'ammoniaque, à la dissoudre dans l'éther ; par l'ébullition de celui-ci, on se débarrasse de l'excès d'ammoniaque, en sorte que l'alcalinité du résidu n'est due qu'à de la nicotine : il devient alors aisé de la doser au moyen d'une liqueur titrée d'acide sulfurique.

Avant d'aller plus loin, je crois devoir avertir que les objections que soulève ce procédé seront résolues ci-après. Je ferai aussi observer qu'il doit s'appliquer, sans grande modification, à la plupart des alcalis organiques.

Voici le détail du dosage :

On commence par réduire le tabac en poudre, s'il ne l'est déjà, opération qui s'effectue sans difficulté lorsque son humidité ne dépasse pas 10 pour 100. On mélange bien la poudre obtenue, et l'on en pèse 10 grammes destinés au dosage ; cette quantité est très-suffisante : 10 autres grammes sont desséchés pendant deux heures dans une étuve à eau, afin de faire connaître l'humidité absolue du tabac.



Le déplacement de la nicotine par l'ammoniaque et le traitement par l'éther s'effectuent en même temps, au moyen d'un petit appareil à distillation continue, analogue à celui qu'on doit à M. Payen. Il consiste en un ballon tubulé, d'un sixième de litre, où s'opère l'ébullition de l'é-

ther. A son col est adapté un tube qui traverse un manchon en verre, dans lequel circule de bas en haut un courant d'eau froide, de telle sorte que les vapeurs s'échappant du ballon par le tube B arrivent condensées dans un troisième tube D de 2 centimètres de diamètre, qui contient le tabac. Son extrémité inférieure est effilée, et se recourbe pour reporter dans le ballon le liquide chargé de nicotine. Les 10 grammes de tabac sont introduits par petites portions dans le tube D; sur chaque portion introduite on verse une goutte d'ammoniaque : on place ensuite dans le ballon l'éther nécessaire à l'épuisement, et on met l'appareil en marche. La condensation des vapeurs d'éther est assez complète pour que l'on puisse chauffer à feu nu, sans le moindre danger. L'épuisement dure de deux à quatre heures, suivant que le tabac est plus ou moins léger : il est bon de conduire l'ébullition de telle sorte, que celui-ci soit constamment couvert par le liquide , qui s'y répand alors plus uniformément. On s'assure que l'épuisement est terminé, en recueillant quelques gouttes de l'éther qui s'écoule du tube, les laissant évaporer, et constatant que le résidu, chauffé doucement, ne répand pas l'odeur de la nicotine.

On remplace alors le tube à tabac par un petit récipient, et, la tubulure du ballon étant bouchée, on fait bouillir l'éther dans le but de se débarrasser du gaz ammoniac dissous. Les vapeurs d'éther sont d'abord fortement alcalines, mais ce caractère ne tarde pas à disparaître; on s'arrête dès que l'on peut craindre qu'une réduction plus grande de la liqueur, nécessitant une élévation de température, ne soit accompagnée d'une perte de nicotine. On s'assure d'ailleurs que les vapeurs d'éther, condensées au moment où la distillation a été suspendue, ne contiennent ni nicotine ni ammoniaque.

Après l'expulsion du gaz ammoniac, on décante dans une petite capsule, on lave le ballon avec un peu d'éther qu'on ajoute au liquide décanté, et on laisse évaporer à

l'air libre : il faut avoir soin de ne pas verser trop de liquide à la fois dans la capsule, car la dissolution de nicotine s'étend sur les parois et tend à dépasser les bords. A mesure que l'éther s'évapore, on remarque qu'il se sépare dans la liqueur des flocons bruns qui se réunissent par l'agitation, pour former une substance molle, d'apparence résinoïde, et douée de l'odeur du tabac. Malgré la séparation de cette substance, la liqueur demeure colorée, parce que la nicotine libre en dissout une certaine quantité : à l'état de sel, elle perd heureusement cette propriété ; de telle sorte qu'avant même sa neutralisation complète par de l'acide sulfurique titré, les indications du papier de tournesol ont toute la sensibilité désirable. Dans la crainte que le corps résinoïde ne retienne de la nicotine, il faut, quand la neutralisation semble achevée, le malaxer dans la liqueur même : on s'aperçoit, par une réapparition sensible du caractère basique, que cette précaution n'est pas inutile.

Plusieurs dosages, que j'ai effectués sur des tabacs de natures différentes, m'ont appris qu'on doit s'attendre à obtenir une dissolution de nicotine renfermant de 200 à 800 milligrammes de cette base. Ces quantités, considérables relativement au poids du tabac employé au dosage, sont pourtant assez faibles quand il s'agit de les doser par un acide titré : aussi la neutralisation est-elle le point le plus délicat de l'analyse. Avec une liqueur titrée ne renfermant que $\frac{1}{100}$ d'acide réel, on peut atteindre une approximation de $\frac{1}{200}$. Quant au titre de cette liqueur, il me suffit de rappeler que 500 d'acide sulfurique réel neutralisent 2025 de nicotine. Dans mes dosages, je cherchais directement, par deux expériences, les poids de liqueur acide qu'exigeaient, pour leur saturation, deux poids différents de nicotine.

Le procédé que je viens de décrire m'a révélé dans le tabac des proportions de nicotine dépassant tellement l'estimation des chimistes qui ont étudié cette substance,

que j'ai dû examiner minutieusement les objections qu'on peut soulever, et essayer, en outre, de retirer du tabac la proportion de nicotine indiquée par le dosage.

Les objections se bornent, je crois, aux suivantes :

1°. Le déplacement de la nicotine par l'ammoniaque, et l'épuisement par l'éther sont-ils complets ?

2°. Une simple ébullition de la dissolution éthérée de nicotine suffit-elle pour chasser en entier l'ammoniaque, même quand l'éther contient de l'eau ? Il est important d'examiner ceci, car la présence d'une faible quantité d'ammoniaque entraînerait une erreur considérable, cette base exigeant pour sa neutralisation dix fois plus d'acide que la nicotine.

3°. Le gaz ammoniac, en se dégageant, n'entraîne-t-il pas de la nicotine ; ne s'en perd-il pas également par l'évaporation de l'éther à l'air libre ?

4°. Est-il certain que des poids différents de nicotine demandent, pour leur saturation, des quantités proportionnelles de liqueur titrée d'acide ?

5°. N'y a-t-il pas à côté de la nicotine qu'on neutralise, une autre substance capable d'absorber de l'acide ?

6°. N'y aurait-il pas dans le tabac deux alcalis organiques ?

Je réponds par ordre à ces objections.

1°. J'ai vérifié, dans plus de vingt dosages, que l'épuisement du tabac est complet. Le tabac employé ne conservait pas la moindre âcreté, et quand on le faisait bouillir avec de l'eau, l'odorat ne percevait que l'odeur franche de l'ammoniaque, sans la moindre trace de nicotine ; dès qu'on ajoutait une quantité excessivement minime de cette dernière, son odeur, si caractéristique, se manifestait immédiatement.

2°. On a agité de l'éther avec de l'ammoniaque liquide ; on l'a décanté et distillé : vers le milieu de la distillation, l'éther s'est trouvé assez débarrassé de gaz ammoniac, pour

ne plus faire passer au bleu du papier humide de tournesol rouge.

En est-il de même quand l'éther contient de la nicotine? Oui : car, ayant fait bouillir de l'éther aqueux contenant de l'ammoniaque et de la nicotine, je me suis assuré qu'il n'y avait bientôt plus d'ammoniaque dans les vapeurs condensées. En outre, j'ai saturé la dissolution par de l'acide sulfurique, je l'ai évaporée et reprise par l'alcool absolu : le résidu s'est complétement dissous, ce qui prouve qu'il ne contenait pas de sulfate ammoniacal. (Je me suis assuré, par un essai direct, que, si l'on mêle à du sulfate de nicotine très-peu de sulfate d'ammoniaque, on obtient, en ajoutant de l'alcool absolu, un précipité cristallin très-notable.)

3°. On a fait bouillir assez rapidement de l'éther contenant de la nicotine, on a recueilli les vapeurs condensées, et on a laissé évaporer à l'air : le résidu, chauffé doucement, n'a pas dégagé l'odeur de la nicotine. Du reste, voici deux expériences concluantes à l'égard de l'expulsion complète de l'ammoniaque, sans perte de nicotine : elles ont consisté à distiller de l'éther contenant de l'ammoniaque et un poids connu de nicotine, et à rechercher, par un acide titré, la quantité de nicotine restant dans la dissolution, après la distillation de la majeure partie de l'éther.

I. Nicotine pure soumise à l'expérience, $0^{gr},807$;
Poids de la liqueur acide employée, $8^{gr},177$ (titre de cette liqueur, $10^{gr},187$ pour 1 gramme de nicotine):
Nicotine retrouvée par le calcul, $0^{gr},803$.

II. Nicotine soumise à l'expérience, $0^{gr},980$;
Poids employé de la liqueur titrée, $9^{gr},982$ (même titre):
Nicotine retrouvée par le calcul, $0^{gr},979$.

4°. Quant à la proportionnalité entre les poids de nicotine et ceux de liqueur acide titrée qui les neutralisent, elle est suffisamment démontrée par les quatre expériences que j'ai rapportées au sujet de l'équivalent de la nicotine.

5°. S'il y a, dans la dissolution de nicotine, une substance autre que cette base capable d'absorber de l'acide, ce n'est assurément pas un alcali minéral, car cette dissolution brûle sans laisser de résidu; d'un autre côté, en traitant du tabac par de l'éther pur, afin d'avoir la même dissolution que dans le dosage, à la nicotine près, je me suis assuré qu'une seule goutte d'un acide étendu suffisait pour donner à cette dissolution un caractère acide bien net.

6°. N'y a-t-il pas deux alcaloïdes dans le tabac? Il est peu probable que cette plante renferme deux bases; car on a suivi, pour préparer la nicotine, des procédés différents, sans rencontrer à côté d'elle un second alcali. Mais, lors même que ce dernier existerait, il ne nuirait pas au dosage de la nicotine; en effet, l'éther ammoniacal par lequel on épuise le tabac ne dissout pas d'autre base organique. Je m'en suis assuré de la manière suivante :

J'ai épuisé 10 grammes de lot, tabac le plus riche en nicotine, avec de l'éther ammoniacal; j'ai versé dans la dissolution obtenue de l'éther, contenant de l'acide oxalique : il s'est formé un précipité d'oxalates d'ammoniaque et de base organique, que j'ai dissous en agitant avec quelques gouttes d'eau. J'ai décanté l'éther, et l'ai agité une deuxième fois avec un peu d'eau, pour lui enlever les traces de sels qu'il pouvait retenir. Ainsi traité, cet éther ne contenait plus de base organique; car, après l'avoir rendu alcalin avec de l'ammoniaque, j'ai pu, par une simple ébullition, le ramener à la neutralité. La dissolution aqueuse d'oxalates a été lavée avec de l'éther, puis traitée par l'ammoniaque, et reprise par l'éther; au moyen de ce dissolvant, j'ai pu m'emparer de toute la nicotine dissoute dans l'eau, en sorte que celle-ci ayant été chauffée n'a dégagé que l'odeur de l'ammoniaque. Après avoir été évaporée, elle n'a laissé pour résidu que de l'oxalate d'ammoniaque. Ainsi, dans la dissolution éthérée de nicotine obtenue en dernier lieu, devait se trouver tout ce que l'éther ammoniacal avait en-

levé au tabac, en fait de bases organiques. Or cette dissolution a été distillée doucement; le résidu, peu coloré, a été placé dans un godet, qu'on a exposé, sur le mercure, dans une cloche pleine d'hydrogène, à côté d'un second godet contenant de l'acide sulfurique : on sait que, dans ces circonstances, la nicotine perd l'eau, l'éther et l'ammoniaque dont elle peut être souillée. Quand la balance n'a plus constaté de variation de poids, j'ai dosé le carbone et l'hydrogène de la substance ainsi obtenue, et j'ai trouvé :

		Calculé d'après $C^{20}H^{14}Az^{2}$.
Carbone............	75,31	74,08
Hydrogène..........	8,75	8,64
Azote (par différence)..	15,94	17,28
	100,00	100,00

Après ces diverses expériences, les doutes sur les résultats que peut fournir le dosage de la nicotine, tel que je l'ai décrit, me semblent peu justifiés : voici d'ailleurs une expérience plus concluante que toutes les autres, par laquelle je me suis proposé de déterminer directement, par une pesée, la quantité de nicotine contenue dans le lot.

J'ai épuisé 10 grammes de lot desséché par l'éther ammoniacal, et traité la dissolution exactement comme dans l'expérience précédente. Après avoir bien privé de matières étrangères la nicotine obtenue, je l'ai pesée; son poids était de $0^{gr},768$. D'après le dosage effectué sur le même tabac, j'aurais dû trouver $0^{gr},796$: la différence, assez faible, provient des petites pertes inévitables, et d'autant plus sensibles, que j'ai opéré sur une moindre quantité de tabac.

Une dernière preuve de l'exactitude de mon procédé de dosage est la concordance des résultats que l'on obtient, en répétant plusieurs analyses sur un même tabac. Sous ce rapport, les tableaux suivants ne laissent rien à désirer; ils présentent les résultats de dosages entrepris sur les tabacs de France et d'Amérique.

Tabacs de France.

NOMS DES TABACS.	HUMIDITÉ.	QUANTITÉ employée.	QUANTITÉ de liqueur titrée nécessaire à la saturation.	MOYENNE	TITRE de la liqueur.	N pou ta
Lot...........	5,00 p. 100.	10gr	1re expér. 16gr,730 2e expér. 16,55	16gr,64	22gr,16 p. 1 gr. de nicotine.	7,9
Lot-et-Garonne.	5,3 p. 100.	10	1re expér. 14,905 2e expér. 15,175	15,05	*Id.*	7,3
Nord..........	5,93 p. 100.	10	1re expér. 13,720 2e expér. 13,710	15,70	*Id.*	6,5
Ille-et-Vilaine..	6,35 p. 100	10	1re expér. 13,020 2e expér. 13,080	13,05	*Id.*	6,2
Pas-de-Calais..	7,0 p. 100.	10	1re expér. 10,175 2e expér. 10,175	10,17	*Id.*	4,9
Alsace.........	8,32 p. 100.	10	1re expér. 6,560 2e expér. 6,510	6,53	*Id.*	3,2

Tabacs d'Amérique.

NOMS DES TABACS.	HUMIDITÉ.	QUANTITÉ employée.	QUANTITÉ de liqueur filtrée nécessaire à la saturation.	MOYENNE	TITRE de la liqueur.	pou t
Virginie.......	8,63 p. 100.	10gr	1re expér. 13gr,800 2e expér. 14,030	13gr,910	22gr,16 p. 1 gr. de nicotine.	6,8
Kentucky.......	7,95 p. 100.	10	1re expér. 5,710	5,710	10gr,189 p. 1 gr. de nicotine.	6,0
Maryland......	9,00 p. 100.	7	1re expér. 1,435	1,435	*Id.*	2,2
Havane........	"	"	"	"	"	1 2 p

Dans ces divers dosages, les feuilles ont toujours été en-tièrement écôtées, les côtes devant être l'objet d'un exame particulier.

On peut remarquer que les tabacs, rangés dans ces tableaux d'après leurs proportions de nicotine, y sont aussi placés dans leur ordre d'aptitude à la fabrication de la poudre. Or cette aptitude est attribuée en grande partie à leur richesse en azote : il semblerait donc que les proportions de nicotine et des autres matières azotées doivent suivre des variations semblables; c'est ce qu'apprendront des analyses d'azote.

Le procédé de dosage de la nicotine n'a besoin de subir aucune modification, quand on l'applique au tabac en poudre.

Deux essais effectués sur des échantillons sortant de fabrication, à quatre mois d'intervalle, m'ont donné : le premier, 2,01 de nicotine pour 100 de poudre sèche; le second, 2,09; en moyenne, 2,04.

Le tabac en poudre contient ordinairement 33 pour 100 d'eau : la proportion de nicotine qu'il renferme se réduit donc à 1,36 pour 100. Or, d'après les nombres des tableaux précédents et la composition connue des mélanges de feuilles qui servent à sa fabrication, j'ai calculé que ces mélanges contenaient primitivement de 5 à 6 pour 100 de cette base : ils en ont donc perdu les deux tiers environ pendant leurs deux fermentations en masses et en cases. Une question intéressante sera de rechercher ce que devient cette nicotine perdue : la qualité de la poudre gagne-t-elle à sa destruction, ou bien le fabricant doit-il regretter sa perte ?

Les dissolutions des tabacs en feuilles, j'excepte le nord, ont une réaction sensiblement acide; et quand on traite ces tabacs par de l'éther pur, dans un appareil à distillation continue, on ne parvient à dissoudre que fort peu de nicotine, celle-ci étant à l'état de sel peu soluble dans l'éther.

Il n'en est pas de même pour la poudre. Avec de l'éther exempt d'ammoniaque, j'ai pu, en trois heures, lui enlever complétement la nicotine, si bien qu'elle ne conservait

plus que la saveur franche du sel marin. Cela veut-il dire que la nicotine est libre dans le tabac en poudre ? Non : car la dissolution obtenue dans l'expérience précédente, quoique possédant une réaction alcaline, même après avoir bouilli, n'a exigé, pour être neutralisée, qu'une quantité d'acide sulfurique correspondant à 0,59 de nicotine pour 100 de tabac sec. Or celui-ci en contient 2,04 pour 100. La majeure partie y est donc à l'état de sel soluble dans l'éther, si la totalité n'y est pas à l'état de sous-sel : la nicotine a donc changé d'acide pendant la fermentation. C'est, sans doute, à l'acide acétique qu'elle est unie en dernier lieu : car, d'une part, l'acétate de nicotine est l'un des sels peu nombreux de cette base qui sont solubles dans l'éther; de l'autre, le sel de nicotine contenu dans la poudre colore en rouge une dissolution étendue de sulfate de peroxyde de fer, et laisse dégager l'odeur piquante de l'acide acétique, quand on le chauffe avec de l'acide sulfurique.

De ce qui précède, il résulte que la grande quantité d'ammoniaque renfermée dans le tabac en poudre y est à l'état de sel : car on ne saurait comprendre qu'il y eût de l'ammoniaque libre à côté d'un sel de nicotine, sans admettre que ce sel serait mis hors de son atteinte par le tissu du tabac; ce qui ne doit pas être, puisque, avec de l'éther ammoniacal, celui-ci peut être complétement privé de nicotine.

Ce sont certainement les deux sels d'ammoniaque et de nicotine qui, par leur dissolution, produisent l'excitation de la membrane muqueuse du nez.

Quant à l'odeur piquante de la poudre, ne serait-elle pas due à du carbonate d'ammoniaque, dont le dégagement entraînerait des portions de nicotine libre ou à l'état de sel? L'arome est dû à d'autres substances.

Ces diverses observations n'ont rien de complet; le dosage de la nicotine ne peut suffire, en effet, pour une étude satisfaisante du tabac, surtout lorsqu'on veut aborder la

question si obscure encore de sa double fermentation. Il faudrait y joindre la détermination des substances qui s'y trouvent naturellement, ou que développe sa décomposition, telles que l'ammoniaque, l'azote, les acides malique et citrique, définitivement reconnus par M. Goupil, les acides acétique, carbonique, la résine, le ligneux, l'essence, les cendres, etc.; doser d'abord ces matières dans les tabacs en feuilles, et suivre ensuite leurs variations pendant toute la durée de la fermentation.

Ces recherches sont commencées au laboratoire de la manufacture de Paris; je suis déjà à peu près certain du dosage de l'ammoniaque, de l'acide acétique et de l'acide malique, dont le virginie paraît contenir 10 pour 100. Dès que de nouveaux résultats seront obtenus, ils seront soumis au jugement de l'Académie.

De l'emploi des fourrages trempés, dans l'alimentation du bétail;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Certains éleveurs sont dans l'usage de faire tremper les fourrages secs destinés au bétail; dans l'opinion de ces praticiens, le foin, le trèfle, acquièrent par l'imbibition, des propriétés nutritives plus prononcées. 25 kilogrammes de trèfle fané absorbent assez d'eau pour peser 100 kilogrammes après une infusion de douze heures. On voit que, par l'humectation, ce fourrage sec se reconstitue en quelque sorte à l'état de fourrage vert.

On pouvait présumer, dans l'été chaud et sec que nous venons de traverser, qu'une nourriture humide serait plus profitable au bétail que le foin qu'il recevait par suite de la rareté des herbages, la seconde coupe de trèfle ayant manqué assez généralement.

C'est cette considération qui m'a déterminé à faire un

essai comparatif, dans le but de constater l'effet du fourrage trempé. J'ai confié les détails de cette expérience à M. Eugène Oppermann, qui s'exerce, à Béchelbronn, à la pratique de l'agriculture.

Quatre génisses, âgées de dix-sept à dix-neuf mois, ont été réparties en deux lots : l'un de ces lots, le n° 1, a consommé du foin et du trèfle fané ; le lot n° 2 a reçu le même fourrage préalablement trempé pendant douze heures. Chaque lot a d'ailleurs été exactement rationné à raison de 3 kilogrammes de foin pour 100 kilogrammes de poids vivant. Voici le résultat de la première expérience, qui a duré quatorze jours :

POIDS INITIAL.	POIDS après quatorze jours de ce régime.	GAIN TOTAL.	GAIN par jour.	FOURRAGE consommé.
Lot n° 1 : 722 kil. (au fourrage trempé)...	745k	23k	1k,64	281k
Lot n° 2 : 772 kil. (au fourrage sec).......	792	20	1,43	312

Cette expérience a été répétée, en intervertissant l'ordre des lots, de manière que le fourrage humide fût consommé par le bétail, qui précédemment avait reçu du fourrage sec. Le résultat obtenu n'a pas différé sensiblement de celui qui vient d'être présenté. En effet :

Le lot n° 1, qui a eu l'aliment sec, a gagné en quatorze jours .... 23 kilogrammes.

Le lot n° 2, en consommant du fourrage trempé, a gagné .... 22 kilogrammes.

La légère différence qui semble résulter à l'avantage du foin trempé est trop faible pour qu'on puisse affirmer qu'elle ne dépend pas d'une erreur d'observation ; mais cette différence, fût-elle réelle, ne compenserait pas les

frais de main-d'œuvre et les embarras qu'occasionerait l'opération du trempage.

Dans le cours de ces recherches, M. Oppermann a constaté que le bétail mange plus rapidement le fourrage trempé. Il est arrivé qu'un lot consommait une ration humide en quarante-cinq minutes, tandis qu'un autre lot mettait une heure à faire disparaître la ration sèche.

Une plus grande rapidité dans la consommation peut présenter, dans certains cas, de l'avantage; par exemple, dans l'engraissement, où il y a intérêt à faire ingérer le plus tôt possible. Nul doute aussi que le fourrage trempé, d'une mastication plus facile, ne convienne au bétail très-jeune, lorsqu'il passe de l'allaitement à la nourriture végétale. En un mot, le foin sec, après qu'il a absorbé deux à trois fois son poids d'eau, doit offrir les avantages que l'on reconnaît aux fourrages verts, qui, s'ils ne sont pas plus nourrissants que les foins qui en proviennent, sont du moins consommés avec plus d'avidité.

Il en résulte qu'un animal qui est au vert à discrétion profite généralement plus. C'est probablement ce qui arriverait avec du fourrage trempé, donné dans les mêmes conditions d'abondance.

Curieux de connaître l'influence que pourrait exercer le foin trempé sur la lactation, j'ai engagé M. Oppermann à suivre le rendement de deux vaches bien comparables, rationnées avec 3 kilogrammes de fourrage sec pour 100 kilogrammes de poids vivant. A l'une on a donné du foin trempé, à l'autre, un foin normal : après quinze jours de ces deux régimes, on ne s'est aperçu d'aucune différence dans la production du lait.

Note supplémentaire au travail de MM. E. CHEVANDIER et G. WERTHEIM sur les propriétés mécaniques du verre (1).

Depuis la présentation de notre travail, M. Salvétat, chimiste attaché à la manufacture de porcelaine de Sèvres, s'est occupé de l'analyse des verres non colorés sur lesquels nous avons opéré, et a bien voulu nous transmettre les résultats suivants :

	VERRE à vitres de Saint-Quirin.	VERRE à glaces de Cirey.	VERRE fin à base de potasse de Valérysthal.	VERRE commun à base de soude de Valérysthal. Tringle (1)	CRISTAL de Baccarat.
Silice	71,96	73,00	74,59	76,05	51,12
Alumine	0,67	0,20	0,51	1,02	0,51
Oxyde de fer	0,67	0,10	0,27	0,63	0,27
Oxyde de manganèse	0,19	0,00	0,45	0,20	0,55
Chaux	13,55	7,87	7,77	5,95	0,00
Magnésie	0,00	Traces.	Traces.	Traces.	0,00
Potasse	1,70	3,26	16,41	2,28	7,60
Soude	11,00	15,49		13,78	1,67
Oxyde de plomb	0,00	0,00	0,00	0,00	38,34

En se reportant aux chiffres que nous avons donnés pour la densité, la cohésion et l'élasticité de ces verres, on voit que, dans ceux qui ne contiennent pas de plomb, les propriétés mécaniques vont en diminuant à mesure que la contenance en chaux diminue, et que celle en silice augmente.

Nous nous bornons à constater ce fait, sans que nos expériences nous permettent de distinguer l'action spéciale de chacune de ces parties constituantes.

(1) *Voyez* la *Note sur l'élasticité et sur la cohésion des différentes espèces de verre*, page 129.

Extrait d'une Lettre de M. le professeur GROVE à M. LOUYET, de Bruxelles, sur la décomposition de l'eau par la chaleur seule.

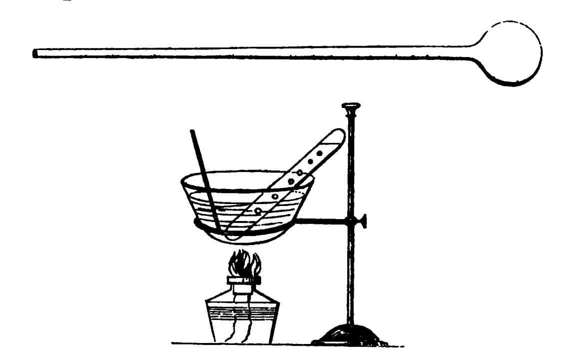
..... Mon Mémoire sur la décomposition de l'eau par la chaleur n'est pas encore publié : quand il le sera, je vous en enverrai un exemplaire. L'expérience peut se faire de plusieurs manières; la plus simple est peut-être la suivante :

Fondez au chalumeau à gaz oxyhydrogène un fort fil de platine, jusqu'à ce qu'il se soit formé à son extrémité une boule de la grosseur d'un petit pois ou d'un grain de poivre; puis faites bouillir de l'eau distillée, que vous laisserez se refroidir ensuite dans le vide de la machine pneumatique, pour la purger, autant que possible, de l'air qui y est contenu en dissolution. Élevez cette eau à une température de 200 degrés Fahrenheit (93 degrés centigrades), et remplissez-en un tube fermé par un bout, que vous renverserez ensuite dans une capsule de porcelaine, pleine de la même eau purgée d'air. A l'aide d'une lampe à alcool placée sous la capsule, on maintient l'eau à la température indiquée. Cela fait, on plonge la petite boule de platine dans le dard d'un chalumeau à gaz oxyhydrogène; on la chauffe jusqu'à ce qu'elle soit prête à se fondre, puis on la porte rapidement sous le tube. Un gaz permanent se dégage et monte dans le tube : ce gaz est un mélange d'oxygène et d'hydrogène, avec un peu d'air atmosphérique ou d'azote contenu dans l'eau.

Ainsi, en faisant passer de la vapeur d'eau à travers un tube étroit de platine bien incandescent, vous aurez un courant de gaz oxyhydrogène. Si la boule de platine est rougie à blanc par un courant électrique, vous produirez le même effet. L'alliage naturel d'osmium et d'iridium que l'on rencontre dans la mine de platine agira presque aussi

bien que le platine lui-même; et, autant que je puis juger, toute substance inaltérable par l'eau agira de la même manière.

Je vous dessine ci-joint deux figures, qui représentent la boule de platine dans ses dimensions, et la manière dont se fait l'expérience.



1°. Si un fil de fer est chauffé par une batterie dans de la vapeur d'eau, il en décompose une portion; et, si l'on enlève le petit globule des gaz mélangés, une autre portion de vapeur peut être décomposée, et ainsi de suite.

2°. Si l'on fait passer une étincelle électrique entre deux pointes de platine dans de la vapeur d'eau, on obtient les mêmes résultats.

3°. Par un appareil nouveau, mais simple, je puis produire un courant de gaz oxyhydrogène, par un fil de fer porté à l'incandescence par l'électricité dans de la vapeur aqueuse.

4°. Je puis produire un semblable courant des gaz mélangés, en faisant passer de la vapeur aqueuse à travers un tube de platine bien incandescent.

NOTE SUR LA DÉCOMPOSITION DU NITRITE D'AMMONIAQUE;

PAR M. E. MILLON.

Une solution aqueuse de nitrite d'ammoniaque se décompose, par la chaleur, en azote et en eau, suivant l'équation que donne sa formule

$$AzO^3, Az H^3, HO = 2 Az + 4 HO.$$

En examinant cette réaction, j'ai reconnu que tantôt elle se produisait d'une manière très-rapide, presque spontanée, et que tantôt, au contraire, elle ne se faisait qu'avec beaucoup de résistance.

Ces résultats différents se rattachent encore à une influence de petite quantité.

Voici en effet ce que j'ai constaté : une solution de nitrite d'ammoniaque, contenue dans un tube de verre à mince paroi, peut être conservée des heures entières dans un bain-marie d'eau bouillante, sans le moindre indice de décomposition : il suffit, pour cela, d'ajouter au nitrite dissous une goutte d'ammoniaque caustique. Mais la même solution, plongée dans le même bain-marie, peut se détruire en un moment par une effervescence vive et tumultueuse; il faut ajouter alors, au lieu d'alcali, une goutte d'acide, acide nitrique, chlorhydrique ou sulfurique.

Comme conséquence de l'expérience précédente, j'ai été conduit à préparer très-facilement le nitrite d'ammoniaque. J'ai fait arriver peu à peu, dans de l'ammoniaque caustique en excès, le produit nitreux résultant de la distillation du nitrate de plomb. On a soin de placer l'ammoniaque dans un creuset de platine, entouré d'un mélange réfrigérant. On évapore dans une atmosphère close saturée de gaz ammoniac et desséchée par de la chaux : le nitrate d'ammoniaque cristallise le premier.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — DÉCEMBRE 1846.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.	A MIDI.	à MIDI.
	752,73	+ 0,8		751,56	+ 2,4		749,60	+ 2,6		748,23	+ 0,5		+ 2,7	+ 0,5	Beau................	N. E.
2	741,04	— 1,6		739,08	— 0,7		737,84	— 0,3		739,42	— 0,8		— 0,1	— 1,8	Couvert.............	N. E.
3	746,17	— 5,1		747,08	— 1,5		747,88	— 1,8		750,11	— 4,4		— 1,0	— 5,4	Nuageux.............	N. N. O.
4	751,93	— 2,3		751,58	— 1,4		751,35	+ 0,2		752,93	— 0,6		+ 0,1	— 4,5	Léger brouillard......	N. N. O.
5	756,36	+ 1,2		757,11	+ 1,8		756,97	+ 1,0		757,52	+ 0,5		+ 1,6	+ 0,5	Couvert, brouillard..	E.
6	752,32	+ 0,9		751,08	+ 1,3		750,32	+ 1,8		751,06	+ 2,2		— 0,2	+ 2,2	Neige...............	S. O.
7	752,70	+ 2,5		752,55	+ 4,0		752,08	+ 4,1		755,58	+ 1,1		+ 4,3	+ 1,1	Pluie................	N. N. O.
8	758,74	— 1,8		758,57	— 0,1		757,82	+ 0,5		758,76	0,0		+ 0,5	— 2,0	Couvert.............	N. N. E.
9	759,94	+ 1,0		759,78	+ 1,5		759,14	+ 1,4		759,45	+ 0,6		+ 1,5	0,0	Couvert.............	N. E.
10	757,31	+ 2,5		756,18	+ 3,6		754,35	+ 3,6		749,92	+ 2,7		+ 4,1	+ 0,7	Couvert.............	O.
11	748,04	— 0,3		747,76	— 0,2		747,14	— 0,1		747,08	— 0,7		+ 0,3	— 0,6	Beau................	N.
12	746,49	— 2,4		745,33	— 0,6		745,31	+ 0,3		748,23	— 3,5		+ 0,5	— 3,0	Couvert.............	N. O.
13	751,21	— 1,8		751,31	— 0,5		751,11	— 1,7		751,14	+ 4,4		— 0,4	— 5,5	Éclaircies...........	O. N. O.
14	750,05	— 4,8		749,25	— 2,8		748,25	— 2,0		745,75	— 1,9		— 1,7	— 4,9	Nuageux.............	S. O.
15	744,11	— 2,4		743,96	— 1,8		744,32	— 1,4		746,22	— 4,7		— 0,6	— 4,5	Beau................	O. S. O.
16	749,77	— 3,2		750,38	+ 0,8		751,03	+ 1,9		752,97	— 0,1		+ 2,2	— 5,3	Nuageux.............	O. S. O
17	750,02	— 0,2		748,53	+ 0,4		747,58	+ 0,8		749,04	+ 0,7		+ 0,9	— 4,4	Couvert.............	S. S. O.
18	760,64	— 4,8		762,88	— 4,6		763,92	— 5,2		765,11	—12,8		— 4,0	— 5,0	Beau................	N.
19	760,88	— 3,8		759,18	— 1,8		757,26	+ 0,5		757,15	+ 3,1		+ 3,2	—14,7	Neige...............	S. O.
20	758,07	+ 2,4		757,76	+ 4,5		757,71	+ 4,8		756,79	+ 3,3		+ 5,6	+ 2,2	Pluie................	S. O.
21	748,56	+ 4,4		745,36	+ 5,4		740,53	+ 6,1		736,96	+ 7,1		+ 7,6	+ 2,5	Pluie................	S. O. fort.
22	730,25	+ 6,0		733,73	+ 7,0		736,47	+ 6,2		738,79	+ 4,0		+ 7,1	+ 4,0	Couvert.............	O. N. O.
23	725,92	+ 6,7		723,84	+ 7,5		724,89	+ 8,8		732,49	+ 5,9		+ 9,0	+ 4,3	Couvert.............	S. O. faible.
24	736,40	+ 2,8		737,97	+ 4,2		738,57	+ 5,0		741,18	+ 0,7		+ 5,7	+ 0,7	Beau................	O. N. O.
25	745,15	— 0,8		746,42	— 0,4		748,17	+ 0,1		753,62	+ 1,0		+ 1,4	— 0,8	Brouillard épais......	N. E.
26	761,57	— 0,1		762,18	+ 1,8		762,40	+ 1,8		763,94	+ 0,7		+ 2,3	— 0,2	Beau................	N.
27	765,97	+ 1,6		765,76	+ 2,1		765,94	+ 1,8		767,75	+ 0,1		+ 2,5	— 0,4	Couvert.............	N.
28	769,71	— 2,5		769,42	— 2,2		769,67	— 1,9		769,58	— 3,9		— 1,5	— 3,0	Beau................	E. N. E.
29	770,20	— 5,9		770,23	— 4,0		770,01	— 3,5		771,25	— 4,8		— 3,5	— 6,0	Beau................	N. E.
30	772,21	— 4,0		771,70	— 2,3		771,73	— 2,5		771,76	— 4,6		— 2,3	— 4,5	Très-beau...........	N. E.
31	770,53	— 7,8		769,73	— 5,3		768,76	— 3,9		766,73	— 5,9		— 3,6	— 8,0	Beau................	N. E.
1	752,92	— 0,2		752,46	+ 1,1		751,74	+ 1,3		752,30	+ 0,2		+ 1,4	— 0,9	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	751,93	— 2,1		751,63	— 0,7		751,36	— 0,2		751,95	— 1,2		+ 0,6	— 4,6	... Moy. du 11 au 20	Cour. 5,740
3	754,22	0,0		754,21	+ 1,3		754,29	+ 1,6		755,82	0,0		+ 2,2	— 1,0	... Moy. du 21 au 31	Terr. 4,810
	753,06	— 0,7		752,81	+ 0,6		752,52	+ 0,9		753,43	— 0,4		+ 1,4	— 2,1	... Moyenne du mois......	— 0°,4

SUR DIVERS PHÉNOMÈNES D'INDUCTION ;

PAR M. LE PROFESSEUR ÉLIE WARTMANN.

PREMIER MÉMOIRE (1).

1. Les phénomènes d'induction électrique ont été étudiés depuis quelques années par un grand nombre de physiciens. Il reste cependant beaucoup à désirer sur la détermination des lois qui les régissent et sur l'établissement d'une théorie qui lie toutes ces lois.

2. Je me propose, dans ce premier Mémoire, de faire connaître divers résultats nouveaux que j'ai obtenus; je chercherai, plus tard, à montrer quelle est leur relation avec d'autres phénomènes électriques, soit inédits, soit déjà connus, en essayant d'esquisser cette théorie générale qui manque à la science.

I. — DESCRIPTION DES APPAREILS.

3. J'ai construit une grosse hélice triple en enroulant à la fois, sur une grande bobine de bois, trois fils de cuivre entourés de soie et parfaitement recuits. Ces fils ont chacun $23^m,6$ de long et $0^m,003$ de diamètre; ils sont disposés de manière que, dans toutes les circonvolutions, le fil du milieu conserve sa position à l'égard des deux autres. C'est ce fil que je désignerai, pour abréger, par *fil induit,* réservant le nom de *fils inducteurs* à ses deux voisins indifféremment. Leur diamètre est suffisant pour qu'ils ne soient jamais échauffés par les courants auxquels on les soumet. La bobine est creusée d'une ouverture destinée à recevoir,

(1) Extrait des *Bulletins de l'Académie royale de Bruxelles,* tome X, n° XIX.

dans certains cas, un cylindre de fer doux de $0^m,17$ de long sur $0^m,05$ de diamètre.

4. Une petite hélice a aussi été formée de trois fils de cuivre, mais n'ayant pas plus de $0^m,0008$ de diamètre. Deux d'entre eux sont égaux et font cinq cents tours chacun; le troisième, un peu plus épais, ne fait que soixante-quinze révolutions sur le cadre rectangulaire en bois qui forme l'intérieur de l'appareil : on peut introduire dans ce cadre un parallélipipède de fer doux. Cette hélice diffère de la première, en ce que les fils, dans leurs couches superposées, sont toujours de même sens et ne se croisent pas.

5. Les instruments mesureurs qui ont été employés sont les suivants :

a. Un rhéomètre multiplicateur de trois mille tours, auquel un système presque astatique d'aiguilles fort légères donne une extrême sensibilité : je l'appellerai *rhéomètre hydro-électrique;*

b. Un second rhéomètre également très-délicat, et que je nommerai *rhéomètre thermo-électrique,* parce que son fil est plus gros et ne forme que soixante-quinze révolutions;

c. Un thermomètre métallique de Breguet, dont l'hélice, composée d'argent, d'or et de platine, présente quarante-six tours libres de spire; elle est disposée de manière qu'elle puisse être placée dans un circuit voltaïque : l'instrument apprécie $0^\circ,0714$ centigrades (1);

d. Une aiguille dite *astatique,* dont le cercle divisé en degrés a $0^m,102$ du diamètre : on pouvait tendre horizontalement, dans le plan du méridien magnétique, des fils métalliques de diverses dimensions, qui devenaient ainsi parallèles à l'axe de l'aiguille;

e. Une petite hélice pour l'aimantation, formée d'un fil

(1) Pour la description complète de cet instrument, voyez *Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève,* tome IX, page 123; ou *Archives de l'Électricité,* tome II, page 597.

de cuivre argenté de $0^m,00065$ de diamètre, faisant quatre-vingt-quatorze révolutions autour d'un tube de roseau.

6. La pile employée est construite d'éléments séparés et à force constante. Les zincs sont des cylindres amalgamés et pleins, de $0^m,15$ de long et $0^m,045$ de diamètre; ils sont baignés dans une dissolution de chlorure sodique renfermée dans une baudruche. Les cuivres sont des cylindres creux de $0^m,06$ de diamètre, plongés dans une solution saturée de sulfate cuivrique. L'énergie de cet appareil se soutient pendant plus de cinq heures sans variations bien sensibles (1).

7. Les fils additionnels dont il sera question ont tous été soigneusement recuits; ils ont les dimensions suivantes :

NOMS DES FILS.	LONGUEURS.	DIAMÈTRES.
	m	m
Fil de cuivre........	9,510	0,00072
Fil de platine.......	0,435	0,00033
Fil de laiton n° 1....	9,760	0,00230
Fil de laiton n° 2....	15,640	0,00025
Fil de fer n° 1......	1,830	0,00034
Fil de fer n° 2......	6,743	0,00150
Fil de fer n° 3......	22,128	0,00020

8. Dans toutes les expériences relatées dans ce Mémoire, il ne sera question que des courants induits par la clôture du circuit voltaïque, à moins que le contraire ne soit expressément indiqué.

9. Les nombres cités dans les tableaux sont la moyenne de plusieurs lectures concordantes. Cette moyenne était essentielle à obtenir, soit comme garantie contre les variations d'intensité de la pile, soit surtout à cause de la difficulté des lectures lorsque les aiguilles, cédant à une action

(1) *Archives de l'Électricité,* tome II, page 597.

déviatrice instantanée, parcourent un arc dont il faut apprécier l'amplitude exacte.

10. Les aiguilles des rhéomètres coïncidaient ordinairement avec le septième degré à droite ou à gauche du zéro de la graduation, lorsqu'elles étaient en équilibre. N'ayant pas de boussole des sinus à ma disposition, je me suis efforcé de ne laisser aux courants les plus intenses qu'une énergie qui ne fît pas dévier l'index de plus de trente à quarante degrés, afin de pouvoir considérer l'angle décrit comme sensiblement proportionnel à la force qui agissait sur l'aiguille.

II. — Induction d'un fil constant par un fil variable.

11. On a fermé le circuit du fil induit de la grosse hélice avec le rhéomètre thermo-électrique. Le circuit de l'un des fils inducteurs a été également clos en plongeant ses deux extrémités dans une capsule pleine de mercure. Enfin on a mis en communication l'autre fil inducteur avec une pile de 2 éléments, soit directement, soit par l'intermédiaire du fil de laiton n° 2, dont on a fait varier la longueur.

12. Des expériences réitérées ont montré que, pour des longueurs de fil additionnel croissant en progression géométrique, les intensités du courant induit, mesurées au rhéomètre, diminuent en progression arithmétique (α).

13. Les mêmes essais ont été répétés en ouvrant le circuit du second fil inducteur, toutes les autres circonstances restant invariables. Leurs résultats ont été les suivants :

a. Pour des longueurs de fil additionnel croissant en progression géométrique, les intensités du courant induit, mesurées au rhéomètre, diminuent encore en progression arithmétique (β).

b. L'intensité du courant induit, mesurée au rhéomètre, est plus grande lorsque le circuit du second inducteur est fermé que lorsqu'il est ouvert (γ).

c. De l'existence des lois (α) et (β) résulte que pour des longueurs de fil additionnel croissant en progression géométrique, les différences d'intensité du courant induit, mesurée au rhéomètre, lorsque le second fil inducteur est fermé et lorsqu'il est ouvert, décroissent suivant une progression arithmétique (δ).

14. Soit M l'intensité du courant induit mesurée au rhéomètre (terme général de la progression arithmétique);

T le terme correspondant de la progression géométrique;

a le premier terme de la progression arithmétique;

e le premier terme de la progression géométrique (unité de longueur du fil additionnel);

r la raison de la progression arithmétique;

q la raison de la progression géométrique.

Ces quantités sont liées par les relations

$$M = a - r\left(\frac{\log T - \log e}{\log q}\right),$$

$$T = eq^{\left(\frac{a-M}{r}\right)}.$$

15. Les tableaux suivants serviront de preuve de ces divers énoncés. On y a désigné par r la raison de la progression arithmétique.

LONGUEURS du fil additionnel : $q = 2$.	DEUXIÈME FIL INDUCTEUR FERMÉ. Déviations du rhéomètre observées.	calculées. $r = 2^{\circ},33$	DIFFÉRENCES. Erreur moyenne, $= 0^{\circ},75$.	DEUXIÈME FIL INDUCTEUR OUVERT. Déviations du rhéomètre observées.	calculées. $r = 1^{\circ},50$	DIFFÉRENCES. Erreur moyenne, $= 0^{\circ},21$.
1	19°,00	19°,00	0°,00	14°,00	14°,00	0°,00
2	19,00	16,66	— 2,34	15,00(1)	12,50	— 2,50
4	16,50	14,33	— 2,17	11,00	11,00	0,00
8	13,00	12,00	— 1,00	9,00	9,50	+ 0,50
16	10,00	9,66	— 0,34	7,00	8,00	+ 1,00
32	7,00	7,33	+ 0,67	7,00	6,50	— 0,50
64	5,00	5,00	0,00	5,00	5,00	0,00

(1) Ce résultat anormal est ou une erreur de lecture de l'aide, occasionnée par le peu d'intervalle des divisions du cadran, ou une suite de l'échauffement du fil sous l'influence du courant.

Longueurs additionnelles : $q = 2$.	DÉVIATIONS DU RHÉOMÈTRE CALCULÉES. Deuxième fil inducteur fermé.	ouvert.	Excès.	Differences constantes.
1	19°,00	14°,00	5°,00	
				0°,84
2	16,66	12,50	4,16	
				0,83
4	14,33	11,00	3,33	
				0,83
8	12,00	9,50	2,50	
				0,84
16	9,66	8,00	1,66	
				0,83
32	7,33	6,50	0,83	
				0,83
64	5,00	5,00	0,00	

16. Des lois logarithmiques précédentes, on devait conlure que lorsqu'un fil conducteur d'un courant est lié à un

autre fil contourné en hélice, sa conductibilité, mesurée par l'intensité du courant qu'il est capable d'induire, varie pour différentes portions de sa longueur suivant une autre loi que lorsqu'il complète seul le circuit, en admettant qu'il y a proportionnalité entre le courant inducteur et le courant induit, comme plusieurs physiciens le pensent (ε).

17. Pour vérifier cette conjecture, on a disposé le fil de cuivre parallèlement à l'axe de l'aiguille astatique situé dans le plan du méridien magnétique, et l'on a observé l'amplitude maximum de l'arc parcouru par cette aiguille, ainsi que la valeur de sa déviation stable, dans les diverses alternatives suivantes (le fil additionnel de cuivre étant uni avec le premier fil inducteur pour fermer le circuit d'une pile de 2 éléments) :

a. Le circuit du second inducteur et celui du fil induit étant tous deux clos ;

b. Ces deux circuits étant ouverts ;

c. L'un étant fermé, l'autre ouvert ;

d. Le circuit du fil induit étant fermé par une pile d'un couple, et celui du second inducteur étant ouvert ;

e. Enfin, les mêmes conditions existant que pour le cas *d*, mais le circuit du second inducteur étant fermé par du mercure.

18. Ces épreuves ont amené les résultats suivants :

a. L'état de clôture ou d'ouverture simultanée ou séparée des circuits du fil induit et du second fil inducteur n'a aucune influence sur l'intensité du courant inducteur (ζ).

b. Cette intensité diminue en progression arithmétique pour des longueurs du fil inducteur qui croissent en progression géométrique (η).

c. L'intensité du courant inducteur est indépendante de la présence ou de l'absence d'un courant voltaïque dans le fil induit; elle ne varie pas avec l'état de fermeture ou d'ouverture du circuit du second inducteur (θ).

19. Les tableaux ci-après renferment la confirmation de ces lois.

LONGUEURS du fil additionnel : $q = 2$.	LECTURES A L'AIGUILLE ASTATIQUE.			DIFFÉRENCES. Erreur moyenne, $= 0^\circ,90$.
	IMPULSIONS.	Déviations observées.	Déviations calculées. $r = 2^\circ,90$.	
1	100°,00	34°,50	34°,50	0°,00
2	90,00	31,50	31,60	+ 0,10
4	80,00	31,00	28,70	— 2,30
8	70,00	28,00	25,80	— 2,20
16	60,00	24,00	22,90	— 1,10
32	44,00	20,00	20,00	0,00

INTENSITÉS DU FIL INDUCTEUR MESURÉES A L'AIGUILLE ASTATIQUE, AMPLITUDES ET DÉVIATIONS.

LONGUEURS du fil additionnel :	DEUXIÈME INDUCTEUR FERMÉ.			DEUXIÈME INDUCTEUR OUVERT.			DEUXIÈME INDUCTEUR FERMÉ OU OUVERT.		
	Amplitudes		Différences.	Amplitudes		Différences.	Déviations		Différences.
$q = 2$.	observées.	calculées. $r = 12^{\circ},25$	Erreur moyenne, $= 0^{\circ},76$.	observées.	calculées. $r = 11^{\circ},50$	Erreur moyenne, $= 2^{\circ},57$.	observées.	calculées. $r = 3^{\circ},00$.	Erreur moyenne, $= 0^{\circ},97$.
1	117°,50	117°,50	0°,00	113°,00	113°,00	0°,00	38°,00	38°,00	0°,00
2	105,00	105,25	+ 0,25	104,50	101,50	— 3,00	35,30	35,00	— 0,30
4	99,00	93,00	— 6,00	99,50	90,00	— 9,50	34,50	32,00	— 2,50
8	79,50	80,75	+ 1,15	81,00	78,50	— 2,50	30,00	29,00	— 1,00
16	70,00	68,50	— 1,50	70,00	67,00	— 3,00	28,00	26,00	— 2,00
32	55,50	56,25	+ 0,75	55,50	55,50	0,00	24,00	23,00	— 1,00
64	44,00	44,00	0,00	44,00	44,00	0,00	20,00	20,00	0,00

20. Afin de réunir toutes les démonstrations désirables de l'exactitude de ces résultats, j'ai répété avec le même fil, et dans des circonstances semblables, des expériences sur sa conductibilité en fonction de sa longueur, le fil et le rhéomètre thermo-électrique étant seuls dans le circuit. J'ai trouvé, comme il était aisé de le prévoir, des valeurs qui s'accordent avec la formule de M. Ohm (1). Ainsi, la remarque (16) se trouve bien établie.

III. — Induction d'un fil constant par deux fils dont l'un est variable.

21. En partant des faits précédents, on pouvait s'attendre à trouver des résultats semblables pour l'induction simultanée de deux courants inducteurs sur un fil placé symétriquement entre eux. Le sujet se partageait naturellement en six cas qui ont été examinés. En appelant *courants directs*, les courants induits lors de la clôture du circuit, et *courants inverses*, ceux qui sont induits lors de sa rupture, ces six cas sont caractérisés comme il suit :

a. Les deux inducteurs sont égaux et parcourus par des courants directs de même sens ;

b. Les deux inducteurs sont égaux et parcourus par des courants directs de sens contraires ;

c. Les deux inducteurs sont inégaux et parcourus par des courants directs de même sens ;

d. Les deux inducteurs sont inégaux et parcourus par des courants directs de sens contraires ;

e. Les deux inducteurs sont égaux et parcourus, l'un par un courant direct, l'autre simultanément par un courant inverse ;

f. Les deux inducteurs sont inégaux et parcourus, l'un

---

(1) *Die galvanische Kette mathematish bearbeitet*, page 36 ; *Des travaux et des opinions des Allemands sur la pile voltaïque* (Archives de l'Électricité, tome I, pages 36 et 46).

par un courant direct, l'autre par un courant inverse simultané.

22. *Premier cas.* — Il exige, dans la disposition des appareils, diverses précautions pour ne mettre en jeu aucune force perturbatrice. Je trouvai que le courant de dix paires, en passant dans les deux fils de la petite hélice, les échauffait assez rapidement. D'autre part, la grande conductibilité des fils de la grosse hélice faisant que chacun d'eux, pris à part, suffisait à décharger même le courant de vingt paires, les déviations du rhéomètre hydro-électrique lié au fil induit restaient les mêmes, qu'on employât les deux fils inducteurs ou un seul fil. L'arrangement qui m'a le mieux réussi, consiste à monter deux piles de dix paires, et à faire passer le courant de l'une dans le premier fil inducteur, celui de l'autre dans le second, le sens des deux courants étant le même. On trouve ainsi que si les deux courants inducteurs sont égaux, les déviations rhéométriques qui mesurent les intensités sont doubles de ce qu'elles sont avec un seul courant; et si les courants sont inégaux, les déviations sont la somme des effets de chaque courant élémentaire (ι).

23. *Deuxième cas.*— J'ai de même employé la grosse hélice et une pile de dix paires. Les deux fils inducteurs ont été réunis bout à bout, de façon que le sens du courant dans l'un fût opposé au sens du courant dans l'autre. L'égalité de leurs dimensions et de leur conductibilité entraînait l'égalité du courant qui parcourait chacun d'eux, courant qui valait la moitié de celui de la pile. Aussi, *les courants induits ont été parfaitement égaux,* et comme leurs directions étaient opposées, l'aiguille du rhéomètre est restée entièrement immobile. Le résultat était le même, qu'on rompît ou qu'on fermât le circuit (κ).

24. On pourrait contester que les indications du rhéomètre soient bien la mesure des courants simultanément induits. Pour répondre à cette objection, j'ai substitué à

cet instrument le thermomètre métallique de Breguet. A la rupture comme à la clôture des courants inducteurs, l'aiguille de cet appareil si délicat est restée immobile. Cette expérience, répétée un très-grand nombre de fois, a donné invariablement le même résultat (1). J'ai aussi remplacé le thermomètre par la petite hélice; de petites aiguilles d'acier trempé n'ont reçu, dans son intérieur, aucune aimantation à la clôture ni à la rupture des circuits inducteurs.

25. *Troisième cas.* — Il a été examiné à l'aide de la grosse hélice, de deux piles de dix paires et de divers fils. J'ai été conduit aux conclusions qui suivent :

a. Lorsqu'on laisse invariable la longueur de l'un des fils inducteurs, et qu'on augmente graduellement celle de l'autre, pour des longueurs du fil additionnel croissant en progressiou géométrique, les intensités du courant induit mesurées au rhéomètre diminuent suivant une progression arithmétique, dont le premier terme correspond à la somme des effets des fils inducteurs lorsque la longueur du fil additionnel est nulle, et dont le dernier équivaut à l'action du fil inducteur constant, pris isolémeut, soit à une longueur du fil additionnel telle, que le circuit allongé soit infiniment moins bon conducteur que le circuit invariable (λ).

b. La valeur de la raison de la progression arithmétique varie avec la nature et les dimensions du fil additionnel employé (μ).

26. *Quatrième cas.* — Il a été étudié comme le second, avec les appareils mentionnés (23). Voici les lois qui le régissent :

(1) Cette expérience est intéressante par le rapprochement qu'on en peut faire avec les recherches de M. le professeur Dove sur les courants induits qui, égaux lorsqu'on les mesure au rhéomètre, peuvent cependant produire des actions physiologiques très-différentes. Voyez *Berichten der Berliner Akademie der Œissenschaftea*, 1839, page 163; *Archives de l'Électricité*, tome II, page 290.

LONGUEURS du fil additionnel : $q = 3$.	FIL DE FER N° 2.			FIL DE CUIVRE.		
	DÉVIATIONS		DIFFÉR.	DÉVIATIONS		DIFFÉR.
	observées.	calculées. $r = 7°,00$.	Erreur moyenne, $= 0°,40$.	observées.	calculées. $r = 8°,00$.	Erreur moyenne, $= 0°,12$.
1	3°,00	3°,00	0°,00	2°,50	2°,50	0°,00
3	8,00	10,00	+2,00	4,50	5,50	+1,00
9	17,00	17,00	0,00	8,50	8,50	0,00
27	24,00	24,00	0,00	12,00	11,00	−0,50
81	31,00	31,00	0,00	"	"	"

28. Le tableau suivant justifiera les assertions (ξ) et (o) :

LONGUEURS du fil additionnel : $q = 2$.	FIL DE CUIVRE.			FIL DE PLATINE.			FIL DE FER N° 1.			FIL DE FER N° 2.		
	DÉVIATIONS		DIFFÉR.	DÉVIATIONS		DIFFÉR.	DÉVIATIONS		DIFFÉR.	DÉVIATIONS		DIFFÉR.
	observées.	calculées. $r = 2°,00$.	Erreur moyenne, $= 0°,43$.	observées.	calculées. $r = 2°,00$.	Erreur moyenne, $= 0°,20$.	observées.	calculées. $r = 1°,60$.	Erreur moyenne, $= 0°,34$.	observées.	calculées. $r = 3°,50$.	Erreur moyenne, $= 0°,70$.
1	2°,00	2°,00	0°,00	4°,20	4°,20	0°,00	5°,50	5°,50	0°,00	3°,00	3°,00	0°,00
2	3,00	4,00	+1,00	6,50	6,20	−0,30	7,00	7,10	+0,10	5,80	6,50	+0,70
4	4,20	6,00	+1,80	8,00	8,20	+0,20	9,00	8,70	−0,30	6,50	10,00	+3,50
8	7,00	8,00	+1,00	11,00	10,20	−0,80	12,00	10,30	−1,70	10,00	13,50	+3,50
16	9,00	10,00	+1,00	13,00	12,20	−0,80	13,00	11,90	−1,10	16,00	17,00	+1,00
32	12,20	12,00	−0,20	14,00	14,20	+0,20	14,00	13,50	−0,50	20,50	20,50	0,00
64	14,20	14,00	−0,20	"	"	"	15,00	15,10	+0,10	25,00	24,00	−1,00
128	16,80	16,00	−0,80	"	"	"	16,00	16,70	+0,70	29,00	27,50	−1,50
256	"	"	"		"	"	"	"	"	31,00	31,00	0,00

LONGUEURS du fil additionnel : $q = 3$.	FIL DE FER N° 2.			FIL DE CUIVRE.		
	DÉVIATIONS		DIFFÉR.	DÉVIATIONS		DIFFÉR.
	observées.	calculées. $r = 7°,00$.	Erreur moyenne, $= 0°,40$.	observées.	calculées. $r = 8°,00$.	Erreur moyenne, $= 0°,12$.
1	3°,00	3°,00	0°,00	2°,50	2°,50	0°,00
3	8,00	10,00	+2,00	4,50	5,50	+1,00
9	17,00	17,00	0,00	8,50	8,50	0,00
27	24,00	24,00	0,00	12,00	11,00	−0,50
81	31,00	31,00	0,00	"	"	"

28. Le tableau suivant justifiera les assertions (ξ) et (o) :

LONGUEURS du fil additionnel : $q = 2$.	FIL DE CUIVRE.			FIL DE PLATINE.			FIL DE FER N° 1.		
	DÉVIATIONS		DIFFÉRENCES.	DÉVIATIONS		DIFFÉRENCES.	DÉVIATIONS		DIFFÉRENCES.
	observées.	calculées. $r = 2^{\circ},00$.	Erreur moyenne, $= 0^{\circ},50$.	observées.	calculées. $r = 2^{\circ},00$.	Erreur moyenne, $= 0^{\circ},30$.	observées.	calculées. $r = 1^{\circ},60$.	Erreur moyenne, $= 0^{\circ},56$.
1	$16^{\circ},20$	$16^{\circ},20$	$0^{\circ},00$	$12^{\circ},80$	$12^{\circ},80$	$0^{\circ},00$	$11^{\circ},50$	$11^{\circ},50$	$0^{\circ},00$
2	15,20	14,20	− 1,00	10,50	10,80	+ 0,30	10,00	9,90	− 0,10
4	14,00	12,20	− 1,80	9,00	8,80	− 0,20	7,50	8,30	+ 0,80
8	11,20	10,20	− 1,00	6,00	6,80	+ 0,80	5,00	6,70	+ 1,70
16	9,20	8,20	− 1,00	4,00	4,80	+ 0,80	4,00	5,10	+ 1,10
32	6,00	6,20	+ 0,20	"	"	"	3,00	3,50	+ 0,50
64	4,20	4,20	0,00	"	"	"	2,00	1,90	− 0,10
128	1,50	2,20	+ 0,70	"	"	"	"	"	"

29. Ces lois ont aussi été vérifiées en substituant au rhéomètre l'hélice à magnétiser. L'aimantation prenait naissance dès qu'une longueur additionnelle modifiait l'égalité de conductibilité des deux circuits.

30. Enfin, elles l'ont été à l'aide du thermomètre métallique. Le résultat de cette expérience peut s'énoncer comme il suit :

Lorsqu'un courant induit est l'effet de deux courants inducteurs simultanés et de sens opposé, l'un constant, l'autre rendu variable par des longueurs de fil qui croissent (extérieurement à l'hélice) en progression géométrique, ses effets thermiques décroissent en progression arithmétique (ρ).

Il est digne de remarque que cette loi logarithmique est analogue à celle que M. Biot a découverte pour la propagation de la chaleur dans une barre solide (1).

31. *Cinquième cas.* — On l'a examiné, avec la grosse hélice, le rhéomètre thermo-électrique et un couple de Daniell. L'aiguille aimantée n'a jamais été déviée, quoiqu'une sorte de trépidation ou de secousse, due à la difficulté d'opérer d'une manière absolument synchrone l'ouverture de l'un des circuits et la clôture de l'autre, ait démontré l'existence de l'induction. On conclut de cette expérience, que le courant induit direct est égal au courant inverse (σ).

32. *Sixième cas.* — Étudié comme le précédent, il a conduit à la loi suivante :

En allongeant le fil destiné à engendrer l'induction directe par la clôture de son circuit de quantités croissant en progression géométrique, on trouve que le courant égal à la différence des deux actions inductrices opposées croît d'intensité en progression arithmétique (τ).

33. Voici les résultats d'une expérience qui établit la loi précédente :

---

(1) Biot, *Traité de Physique expérimentale et mathématique*, t. IV, p. 669; voyez aussi Poisson, *Théorie mathématique de la chaleur*; p. 250, § 123.

LONGUEURS du fil additionnel : $q = 2$.	FIL DE CUIVRE.		
	DÉVIATIONS		DIFFÉRENCES Erreur moyenne, $= 0°,16$.
	observées.	calculées. $r = 4°,00$.	
1	3°,00	2°,00	— 1°,00
2	6,00	6,00	0,00
4	10,00	10,00	0,00
8	14,00	14,00	0,00
16	18,00	18,00	0,00
32	22,00	00,00	0,00

34. Il faut prendre plusieurs précautions pour que les expériences dont je viens de relater les détails puissent être considérées comme correctes. On doit empêcher que les fils additionnels ne soient échauffés par le courant; sans cela, leur conductibilité sous de petites longueurs cesse d'être comparable à leur conductibilité sous de grandes longueurs. Le courant d'induction qui traverse le rhéomètre doit, autant que possible, être modéré de manière qu'il n'altère pas le rapport d'aimantation des deux aiguilles. Le rhéomètre lui-même doit être éloigné de la spirale inductrice à une distance suffisante pour que l'induction électro-magnétique de ses fils inducteurs ne s'y fasse pas sentir.

35. Il faut, en outre, plonger au même instant dans le mercure les deux extrémités des fils dont l'immersion doit fermer le circuit inducteur simple ou double. Il convient de détruire le contact à l'instant précis où l'aiguille tend, en vertu du mouvement acquis, à dépasser sa position d'équilibre primitive; on utilise ainsi le second courant induit pour la rendre immobile, ce qui épargne bien du temps dans des expériences longues de leur nature, et détruit l'influence des variations d'intensité du courant dans les piles mises en jeu pendant deux ou trois heures.

IV. — Influence de l'état de clôture ou d'ouverture du circuit induit sur l'action du courant inducteur sur lui-même.

36. Il y a une corrélation très-grande entre le circuit inducteur et le circuit induit. Lorsque ce dernier est ouvert, on sait qu'on obtient à la rupture du courant inducteur sur le mercure des étincelles très-brillantes, dont l'éclat augmente si l'on place dans l'hélice un faisceau creux de fils de fer, et plus encore si ce faisceau est plein. Ces étincelles, assez improprement ainsi nommées, sont produites par la combustion et la volatilisation de la gouttelette de mercure qui adhère contre l'extrémité du fil, et qui s'amincit d'autant plus que cette extrémité est plus éloignée du niveau du liquide dans son réservoir. Or, lorsqu'on ferme très-exactement le circuit induit, ces étincelles diminuent considérablement et même disparaissent tout à fait (1). Entre les deux limites de circuit ouvert et de circuit parfaitement clos à l'aide de corps très-courts, très-massifs et très-bons conducteurs, il y a une infinité de degrés intermédiaires auxquels correspondent des étincelles plus ou moins brillantes.

37. C'est ce qui explique pourquoi la fermeture du circuit induit à l'aide d'une pile voltaïque diminue l'éclat des étincelles, sans que le sens ou l'intensité du courant de cet appareil ait la moindre influence; la pile joue évidemment le rôle d'un conducteur imparfait.

38. Lorsqu'on ferme le circuit inducteur par un voltamètre dans lequel on électrolyse de l'eau acidulée, par exemple, la quantité de gaz obtenue dans l'unité de temps est indépendante de la présence ou de l'absence des faisceaux métalliques dans la bobine; elle ne varie également

(1) M. Abria a de même indiqué qu'un circuit placé dans le voisinage de l'inducteur n'exerce aucune réaction lorsqu'il est ouvert (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome III, page 10).

pas lorsqu'on fait passer ou qu'on arrête un courant continu de sens quelconque dans le fil induit.

V. — Influence de la pression atmosphérique sur l'induction.

A. *Induction statique* ou *influence*.

39. M. Faraday s'est occupé, dans ses beaux travaux sur l'électricité, de la question du rapport qui existe entre la pression atmosphérique et l'induction statique (1). Je vais faire connaître quelques-unes de mes nombreuses expériences sur le même sujet, expériences qui ne sont que des formes nouvelles ou variées de celles du savant physicien anglais et qui mènent à des conclusions semblables.

40. J'ai fait usage d'une grande machine électrique dont le plateau a $0^m,85$ de diamètre, et dont les conducteurs de laiton ont chacun $0^m,90$ de long sur $0^m,108$ de diamètre. Elle donne dans des circonstances favorables des étincelles de $0^m,27$ à $0^m,32$; on en tire facilement à $0^m,11$ et $0^m,16$ de distance.

41. En opérant dans l'obscurité, on trouve que chaque fois qu'une étincelle est tirée de la machine, il en jaillit une purpurine entre les deux boules ou les deux pointes de charbon qui terminent, à 1 pouce de distance, les tiges d'un œuf électrique vide d'air; mais cette lueur disparaît proportionnellement à la rentrée du fluide. Avec ma machine, cette apparence lumineuse (2) n'a guère lieu qu'à une distance maximum de 1 mètre des conducteurs, et paraît d'autant plus éclatante que l'œuf en est plus rapproché. Pour chaque distance, elle reste la même, soit que

(1) *Experimental researches*, §§ 1613 à 1616, aussi §§ 1359, 1405, 1526 à 1543.

(2) C'est elle que M. Faraday appelle *glow* et que les Allemands désignent par *das elektrische Glimmen*. On la distingue des étincelles proprement dites, *Spark*, *Brush*, *Funke*.

l'œuf repose sur un support isolant, soit qu'on le mette en relation avec le sol par l'intermédiaire de la main ou d'une chaîne métallique.

42. Il n'est pas même nécessaire de tirer une étincelle du conducteur pour obtenir l'apparition de la lueur électrique; elle se montre sans interruption tant qu'on tourne le plateau d'une manière un peu rapide, en plaçant l'œuf à une distance convenable.

43. Sur la platine de verre de la machine pneumatique, j'ai étendu une feuille de même nature, sur laquelle j'ai isolé une boule de laiton de $0^{m},048$ de diamètre. Cette boule a été recouverte d'un entonnoir de verre renversé, dans le bec duquel j'ai mastiqué une tige également de laiton épaisse de $0^{m},004$, et terminée inférieurement par une boule de $0^{m},024$ de diamètre. Entre les deux boules, il y avait environ $0^{m},019$ d'intervalle. L'entonnoir a été lui-même placé sous une cloche de verre portant une boîte à cuirs et une tige qui descendait à $0^{m},03$ de la précédente. Après épuisement d'air, les mêmes phénomènes ont apparu, la platine (secondaire) employée étant mise en communication avec le sol, ou isolée sur une feuille de verre.

44. Des résultats analogues ont été obtenus en remplaçant la cloche munie de la tige métallique saillant à l'extérieur par une cloche de verre uni. Les boules étaient alors dans l'isolement et dans le vide les plus parfaits. Je faisais usage d'une machine pneumatique à double système de M. Babinet.

45. J'ai aussi constaté qu'en posant l'œuf électrique près d'une bouteille de Leyde de moyenne dimension et chargée à saturation, il n'y a aucune étincelle lumineuse entre les charbons, lorsque l'explosion électrique entre les deux armures a lieu instantanément, tandis qu'on en voit une très-brillante pendant toute la durée d'une décharge prolongée, telle qu'on se la procure à l'aide d'une pointe. Je crois cette observation nouvelle.

B. *Induction dynamique.*

46. La petite hélice a été mise sur la platine de la pompe pneumatique. A l'aide de très-minces fils de cuivre entourés de soie, on a fait communiquer le fil inducteur avec des piles de 4 et de 6 éléments, et le fil induit avec le rhéomètre hydro-électrique. Ces fils conducteurs, noyés dans la graisse dont on avait enduit la large surface de contact de la cloche avec la platine, n'ont point empêché de faire un très-bon vide.

47. La déviation de l'aiguille produite par le courant induit a été trouvée *indépendante* de la quantité de gaz qu'on laissait rentrer dans le récipient. Les observations ont été répétées à diverses reprises pour des différences de $0^m,025$ de hauteur de la colonne mercurielle mesurant la tension élastique, depuis le vide jusqu'à la pression atmosphérique ordinaire, $0^m,725$.

VI. — Examen de deux circonstances dans lesquelles les courants électriques et les aimants ne produisent pas d'induction.

48. Depuis les travaux d'Ampère et de M. Faraday, sur l'électromagnétisme et la magnéto-électricité, on ne s'est pas occupé, que je sache, de rechercher si la présence d'un aimant ou d'un courant électrique induit toujours de l'électricité dans les conducteurs voisins, et si l'induction a lieu de la même manière dans tous les sens.

49. Pour acquérir quelque donnée sur ces problèmes qui sont à la base de toute théorie solide de l'induction, il fallait examiner si un courant rectiligne induit de l'électricité sphériquement autour de chaque molécule du conducteur, supposé *électriquement isotrope* (c'est-à-dire ayant une conductibilité égale dans tous les sens). Les expériences de M. Faraday nous avaient appris que l'induction a lieu dans un fil situé parallèlement au fil inducteur, que les

deux fils fussent ou ne fussent pas contournés en hélice. Les miennes m'ont prouvé que l'induction n'a pas lieu d'une manière sensible dans un fil qui est à angle droit sur le courant.

50. Je suis arrivé à cette conclusion par les deux méthodes suivantes. J'ai placé le fil de laiton n° 1 dans la petite hélice creuse pour l'aimantation, et, après avoir uni les extrémités de celle-ci avec le rhéomètre thermo-électrique, j'ai fermé avec le fil le circuit d'un fort élément voltaïque. A la rupture comme à la clôture, l'aiguille est restée parfaitement immobile, lors même qu'une vive étincelle sur le mercure prouvait l'intensité du courant et son induction sur lui-même.

51. J'ai remplacé l'appareil précédent par un électro-aimant, et j'ai fermé le circuit de la pile par le fer de l'instrument. L'aiguille du rhéomètre, qui communiquait avec son hélice extérieure en fil de cuivre et à spires isolées les unes des autres, n'a nullement été déviée, même en plaçant dans le circuit une spirale plate (*coil*) assez grosse.

52. Ainsi, un conducteur voltaïque n'induit des courants dans les conducteurs voisins que parallèlement à sa direction. C'est à cause du parallélisme entre les courants qui enveloppent les aimants (d'après Ampère) et les plis de l'hélice extérieure de l'électro-aimant, que l'approche d'un corps magnétique près du fer doux détermine des courants induits dans l'hélice, et que le passage du courant dans celle-ci magnétise le barreau. C'est aussi le même fait qui rend compte de l'action du courant voltaïque sur l'aiguille aimantée, action découverte par M. OErsted, et qui est le fondement de l'électromagnétisme.

53. Il restait à examiner si la présence d'un aimant ou d'un conducteur parcouru par un courant, induit toujours de l'électricité dans un conducteur voisin placé d'une manière convenable. A cette question la réponse doit être *négative*.

54. On sait que si l'on approche un aimant naturel ou artificiel ou une hélice électrodynamique d'un électro-aimant en fer doux, celui-ci, en prenant les vertus magnétiques, engendre un courant d'induction instantané dans son hélice. Mais lorsque l'approche se fait avec lenteur, le courant développé perd de son intensité, et en faisant croître ou en diminuant la distance du fer doux à l'aimant par degrés très-retardés, on parvient à détruire complétement toute induction sensible.

55. Les premières expériences se faisaient avec un aimant en fer à cheval, pouvant supporter plus de 8 kilogrammes. Il a été suspendu à une chaîne de métal mise en relation avec l'arbre d'un tour. Un électro-aimant avait été solidement fixé sur la table au-dessous de l'aimant, et son hélice liée au rhéomètre thermo-électrique. En tournant très-lentement la manivelle, on parvint à rapprocher jusqu'à $0^{m},004$ de distance l'aimant de l'électro-aimant sans aucune induction dans l'hélice; mais, à partir de là, l'attraction des aimants les ayant amenés au contact à cause de l'extensibilité de la chaîne, l'aiguille fut violemment déviée.

56. On s'est alors servi d'un aimant formé de sept lames en fer à cheval, capable de soulever près de 40 kilogrammes. L'électro-aimant n'était autre que l'une des ancres de la machine magnéto-électrique dont l'aimant faisait partie. En employant le même rhéomètre, on est parvenu à rapprocher jusqu'au contact et à séparer jusqu'à une distance de plusieurs millimètres les deux pièces, *sans qu'il en résultât aucune induction sensible.* On opérait à l'aide d'une vis qui faisait mouvoir très-lentement le traîneau sur lequel l'aimant était solidement retenu. L'aiguille du rhéomètre déviait de plusieurs tours dès qu'on faisait varier rapidement, quoique d'un petit arc, la position de l'ancre parallèlement aux surfaces polaires de l'aimant, à l'une quelconque des distances auxquelles l'expérience a été faite.

57. Je suis arrivé au même résultat en employant le courant voltaïque comme cause d'induction. J'ai placé dans de l'eau contenant $\frac{1}{10}$ d'acide sulfurique un anneau cylindrique de cuivre, de manière que son axe géométrique fût vertical. Cet anneau a été lié avec l'une des extrémités du fil du rhéomètre, et à l'autre extrémité j'ai soudé une lame très-mince de zinc amalgamé, découpée en forme de languette très-effilée. Cette lame étant plongée suivant l'axe de l'anneau, produisait un courant d'induction à très-peu près nul, lorsque l'immersion s'effectuait très-lentement; tandis qu'elle en occasionnait un mesuré par 40 degrés de déviation subite, lorsque l'immersion avait lieu rapidement.

Lausanne, 20 mars 1842.

SECOND MÉMOIRE (1).

VII. — Sur la non-interférence des courants électriques (2).

58. Parmi les théories partielles de l'électricité, celles de l'induction, soit statique, soit dynamique, paraissent avoir une importance majeure. On peut même dire que l'explication des phénomènes de l'induction servirait à établir la véritable théorie de l'électricité. Réciproquement,

(1) Extrait des *Archives de l'Électricité*, nº XIX; Supplément à la *Bibliothèque universelle de Genève*.

(2) M. le professeur Ét. Marianini a publié, en 1839, un *Mémoire sur une analogie qui existe entre la propagation de la lumière et celle de l'électricité, ou sur la constance des effets des courants électriques forcés de traverser des espaces que parcourent déjà d'autres courants électriques* (Annales de Chimie et de Physique, 2e série, tome XLII, page 131). L'auteur formule comme il suit la conclusion de son travail : « Lorsque deux ou plusieurs courants électriques traversent simultanément un conducteur en s'y croisant d'une manière quelconque, qu'ils soient dirigés tous dans le même sens, ou les uns dans une direction opposée à celle des autres; qu'ils soient produits par des électromoteurs égaux ou inégaux; l'un des courants n'éprouve de la part des autres aucune altération sensible. » Il l'établit en montrant que l'effet rhéométrique d'un courant quelconque n'est pas troublé quand on fait passer, à travers le liquide excitateur, un courant électrique provenant aussi d'une source quelconque. Il l'a prouvé encore en dirigeant dans le même galvanomètre les courants provenant de deux piles, soit dans le

54. On sait que si l'on ... propriétés par les-
artificiel ou une hél... distingue de la lumière
mant en fer doux ... utiles pour bien comprendre
ques, engendr... qui paraît lui appartenir en propre.
son hélice. M... dans ce nouveau Mémoire, d'examiner si
courant dé... peut donner naissance à des inter-
croître ou ... dynamique à celles que présentent les deux autres
par degr... analogues
ment ... impondérables.

55. ... Deux courants électriques provenant de sources
mar... semblables ou de la même source, et primitivement égaux,
gra... sont-ils capables de se neutraliser en tout ou en partie,
re... lorsque l'un d'eux conservant une intensité constante, celle
é... de l'autre varie jusqu'à ce qu'il devienne comme nul comparé au premier? Tel est le problème que j'ai cherché à résoudre par trois méthodes indépendantes : celle des courants induits, celle des courants directs et continus, et celle des dérivations. La nécessité de mesurer avec une grande précision les conducteurs que traversent les courants, et l'ignorance absolue dans laquelle nous sommes sur les longueurs des ondulations électriques (si l'électricité est bien un phénomène dans lequel les mouvements de l'éther jouent un rôle), rendent les expériences que je vais rapporter très-délicates et très-longues. Elles ont toutes été répétées un grand nombre de fois : les principales ont été reproduites devant la Société des Sciences de Lausanne.

A. *Méthode des courants induits.*

60. Dans mon premier Mémoire, j'ai montré (22) qu'en faisant passer par deux fils inducteurs des courants directs

---

même sens, soit en sens contraire. Mais l'illustre expérimentateur n'a pas essayé de *différencier* ces deux courants par degrés insensibles : il assimile son résultat à celui que présente la lumière lancée dans le même lieu par deux miroirs. Je rappellerai aussi, comme n'étant pas sans analogie avec le sujet de ce Mémoire, mes observations *sur les relations qui lient la lumière à l'électricité, lorsque l'un des deux fluides produit une action chimique* (Archives de l'Électricité, tome II, page 596).

de même sens, on induit un courant égal à la somme de leurs effets élémentaires; tandis que (23, 24), si les deux courants inducteurs sont parfaitement égaux et de sens contraire, les deux courants induits se neutralisent, ou, pour mieux dire, n'existent pas sensiblement. Mais, en allongeant l'un des fils inducteurs et en laissant l'autre invariable, on fait cesser l'égalité de leur conductibilité et de leur faculté inductrice; alors l'aiguille du rhéomètre qui est dans le circuit du fil induit indique un courant instantané égal à la différence que cet allongement a produite.

61. Deux cas pouvaient se présenter entre les limites d'induction qui correspondent à une longueur nulle et à une longueur infinie du fil additionnel, si on appelle infinie celle qui oblige le courant à se décharger en entier par le fil invariable. Pour des allongements toujours croissants, on pouvait observer des valeurs du courant induit *toujours croissantes;* ou bien des valeurs *intermittentes,* tantôt plus grandes, tantôt moindres, et alors seulement il y aurait eu interférence dans le circuit induit. Or, des expériences multipliées, faites avec les appareils et les fils précédemment décrits au paragraphe I, et dans lesquelles l'allongement du fil inducteur s'opérait par degrés infiniment rapprochés, ont montré que les angles de déviation augmentent sans aucune alternative, et ont conduit aux lois logarithmiques formulées dans le paragraphe III. Il n'y a donc pas d'interférence dans les circonstances où j'ai cherché à en produire.

62. Ce résultat fut obtenu en novembre 1841, et communiqué aux élèves de mon cours de physique, au commencement de l'année suivante. On pouvait peut-être lui opposer que si l'induction, dont le caractère est d'être instantané, est produite par une onde unique, il n'est pas certain que les phénomènes d'interférence se manifestent dans son développement. Cette objection serait analogue à celle qu'on a élevée contre l'explication, par des ondula-

quelques données expérimentales sur les propriétés par lesquelles ce fluide se rapproche ou se distingue de la lumière et du calorique, seraient fort utiles pour bien comprendre cette action d'influence qui paraît lui appartenir en propre. Je me propose, dans ce nouveau Mémoire, d'examiner si l'électricité dynamique peut donner naissance à des interférences analogues à celles que présentent les deux autres agents impondérables.

59. Deux courants électriques provenant de sources semblables ou de la même source, et primitivement égaux, sont-ils capables de se neutraliser en tout ou en partie, lorsque l'un d'eux conservant une intensité constante, celle de l'autre varie jusqu'à ce qu'il devienne comme nul comparé au premier? Tel est le problème que j'ai cherché à résoudre par trois méthodes indépendantes: celle des courants induits, celle des courants directs et continus, et celle des dérivations. La nécessité de mesurer avec une grande précision les conducteurs que traversent les courants, et l'ignorance absolue dans laquelle nous sommes sur les longueurs des ondulations électriques (si l'électricité est bien un phénomène dans lequel les mouvements de l'éther jouent un rôle), rendent les expériences que je vais rapporter très-délicates et très-longues. Elles ont toutes été répétées un grand nombre de fois : les principales ont été reproduites devant la Société des Sciences de Lausanne.

A. *Méthode des courants induits.*

60. Dans mon premier Mémoire, j'ai montré (22) qu'en faisant passer par deux fils inducteurs des courants directs

---

même sens, soit en sens contraire. Mais l'illustre expérimentateur n'a pas essayé de *différencier* ces deux courants par degrés insensibles : il assimile son résultat à celui que présente la lumière lancée dans le même lieu par deux miroirs. Je rappellerai aussi, comme n'étant pas sans analogie avec le sujet de ce Mémoire, mes observations *sur les relations qui lient la lumière à l'électricité, lorsque l'un des deux fluides produit une action chimique* (Archives de l'Électricité, tome II, page 596).

de même sens, on induit un courant égal à la somme de leurs effets élémentaires; tandis que (23, 24), si les deux courants inducteurs sont parfaitement égaux et de sens contraire, les deux courants induits se neutralisent, ou, pour mieux dire, n'existent pas sensiblement. Mais, en allongeant l'un des fils inducteurs et en laissant l'autre invariable, on fait cesser l'égalité de leur conductibilité et de leur faculté inductrice; alors l'aiguille du rhéomètre qui est dans le circuit du fil induit indique un courant instantané égal à la différence que cet allongement a produite.

61. Deux cas pouvaient se présenter entre les limites d'induction qui correspondent à une longueur nulle et à une longueur infinie du fil additionnel, si on appelle infinie celle qui oblige le courant à se décharger en entier par le fil invariable. Pour des allongements toujours croissants, on pouvait observer des valeurs du courant induit *toujours croissantes;* ou bien des valeurs *intermittentes,* tantôt plus grandes, tantôt moindres, et alors seulement il y aurait eu interférence dans le circuit induit. Or, des expériences multipliées, faites avec les appareils et les fils précédemment décrits au paragraphe I, et dans lesquelles l'allongement du fil inducteur s'opérait par degrés infiniment rapprochés, ont montré que les angles de déviation augmentent sans aucune alternative, et ont conduit aux lois logarithmiques formulées dans le paragraphe III. Il n'y a donc pas d'interférence dans les circonstances où j'ai cherché à en produire.

62. Ce résultat fut obtenu en novembre 1841, et communiqué aux élèves de mon cours de physique, au commencement de l'année suivante. On pouvait peut-être lui opposer que si l'induction, dont le caractère est d'être instantané, est produite par une onde unique, il n'est pas certain que les phénomènes d'interférence se manifestent dans son développement. Cette objection serait analogue à celle qu'on a élevée contre l'explication, par des ondula-

tions électriques, de la remarquable intermittence découverte par M. le professeur de la Rive (1) dans la conductibilité de certaines longueurs d'un même fil métallique pour des courants magnéto-électriques soumis à des changements de direction alternatifs et rapides (2). C'est pour lever tout doute à cet égard, que j'ai cherché à faire interférer deux courants *continus*, lancés simultanément dans le même fil, soit en sens contraire, soit dans le même sens (3).

B. *Méthode des courants directs et continus.*

63. Les fils dont j'ai fait usage sont inscrits dans le tableau suivant ; ils ont été choisis bien cylindriques et recuits avec soin. Leurs longueurs ne pouvant être appréciées directement avec une exactitude suffisante, parce qu'ils n'étaient pas géométriquement rectilignes, ont été calculées par la formule

$$L = 318,47 \frac{P}{\Delta R^2},$$

dans laquelle

L est la longueur cherchée en millimètres ;
P, le poids du fil en grammes ;
Δ, sa densité ;
R, son rayon.

Les pesées ont été faites par la méthode de Borda, et avec une excellente balance de Fortin. Les rayons s'estimaient par la méthode d'enroulement. Les densités sont empruntées aux meilleures Tables connues.

(1) *Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève*, tome IX. *Voyez* la suite de ces recherches dans les *Archives de l'Électricité*, tome I, page 75, où se trouve l'explication de cette apparente interférence.

(2) Lamé, *Cours de Physique de l'École Polytechnique*, § 860.

(3) M. Peltier a appliqué le même moyen, sans l'employer au même but que moi, pour graduer les rhéomètres thermo-électriques par sa *méthode de la somme des courants réunis*, § 22 de son Mémoire dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXXI, page 225.

NOMS DES FILS.	DENSITÉS.	DIAMÈTRES.	POIDS.	LONGUEURS.
	o	m	gr	m
Fil de platine n° 2..	22,0	0,00200	59,700	0,864111
Fil de platine n° 3..	22,0	0,00140	31,404	0,927720
Fil de cuivre n° 2..	8,9	0,00300	66,892	1,067160
Fil de cuivre n° 3..	8,9	0,00300	65,705	1,046243
Fil de cuivre n° 4..	8,9	0,00300	200,255	3,184726
Fil de cuivre n° 5..	8,9	0,00300	52,050	0,828810
Fil de laiton n° 3..	8,4	0,00050	21,593	11,576000
Fil de laiton n° 4..	8,4	0,00100	28,116	4,216216
Fil d'acier n° 1.....	7,8	0,00025	3,599	9.405405

64. J'ai construit un rhéomètre avec le fil de cuivre n° 5. Ce fil ne fait que quatre révolutions, et n'est pas recouvert de soie. Les deux aiguilles (choisies entre plus de cinquante) sont très-légères, aimantées à saturation, et font une oscillation entière en $10^s,4$. La pointe de l'aiguille supérieure porte une petite languette de papier noirci, qui permet de lire les déviations sur un cadran de $0^m,9$ de diamètre.

65. Afin d'avoir des sources d'électricité toujours comparables et d'une constance parfaite, j'ai employé deux couples thermo-électriques formés de métaux qui ne subissent aucune altération dans les conditions où ils devaient être placés; ces métaux sont le platine et le cuivre purs et parfaitement recuits. J'ai évité tout métal étranger, en rejetant les soudures. Les fils de platine n° 2 et de cuivre n° 3, ceux de platine n° 3 et de cuivre n° 2, ont été tordus dans un étau, sur une longueur de $0^m,010$; puis, après avoir lié avec du fil de cuivre plus fin et bien recuit ces surfaces de contact, on les a plongées dans des quantités égales de mercure pur, destiné à égaliser promptement la température dans toute leur étendue. Ce mercure est renfermé dans deux éprouvettes de verre d'Allemagne, de di-

mensions égales et prises au même tube; des bouchons fixés de distance en distance séparent les deux fils de chaque couple. Les éprouvettes, réunies par une lame de plomb destinée à les maintenir verticales et parallèles, plongent dans un réservoir de cuivre étamé, à moitié plein d'une solution de chlorure de calcium dans l'eau. Enfin, une lampe à double courant maintient ce bain à une température constante, indiquée par un excellent thermomètre étalon, gradué sur son propre tube.

66. Toutes les communications des extrémités des couples avec le rhéomètre s'effectuent par le moyen des pinces à vis de M. Poggendorff, qui ont l'avantage d'assurer un contact excellent, sans ressort ni mercure. Ce sont des parallélipipèdes massifs de cuivre pur, dans lesquels on a percé de part en part trois ouvertures cylindriques parallèles que des vis de pression parcourent perpendiculairement à leur axe.

67. Pour allonger le circuit du couple de longueur variable, j'emploie le rhéostat de M. Wheatstone. Celui qui m'a servi est formé de deux cylindres de $0^m,06$ de diamètre; leur pas de vis reçoit le fil de laiton n° 3, qui fait soixante révolutions, et dont la longueur utile est de $11^m,3$. Il faut que ce fil additionnel soit d'une texture homogène, parfaitement cylindrique, et de sa nature très-bon conducteur, sans quoi il occasionnerait dans les lectures des perturbations qui voileraient le résultat final (1).

68. La disposition adoptée pour l'expérience consiste à mettre le rhéostat dans le circuit de l'un des couples, et à obliger le courant de l'autre couple à parcourir le rhéo-

(1) Je n'ignore pas l'objection qu'on peut faire au rhéostat, celle d'un contact inégal entre les ressorts et les pièces métalliques contre lesquelles ils pressent. Je réponds que mon instrument a été construit avec beaucoup de soins, qu'il m'a donné des résultats toujours comparables entre eux; enfin, que les épreuves ont été répétées un nombre de fois très-considérable.

mètre en sens inverse de celui du premier (1). Chaque courant possède alors deux voies de communication : ou bien par le fil gros, court et homogène du rhéomètre; ou à travers le circuit hétérogène et comparativement plus long de l'autre couple. L'expérience et le calcul prouvent que la dérivation produite par cette seconde voie est si petite, qu'on peut la négliger. Par exemple, le courant du second couple donnant 14 degrés de déviation à + 114 degrés centigrades, l'addition du circuit de l'autre couple non échauffé fit tomber l'aiguille à 13° 30′. Le premier couple ayant produit 26 degrés à + 114 degrés centigrades, la dérivation causée par l'autre ramena l'index à 25° 40′, et ne l'affecta plus d'une manière sensible quand la déviation fut réduite à 4 ou 3 degrés, par l'interposition d'une longueur suffisante du fil du rhéostat. Comme l'échauffement diminue la conductibilité des métaux dont j'ai fait usage, on peut croire que le fil hétérogène de dérivation dont la soudure était portée de 110 à 140 degrés, suivant les cas, ne livrait plus alors passage qu'à une imperceptible fraction du courant.

69. Laissant invariable le circuit d'un des couples, on a modifié par degrés insensibles (comme le rhéostat permet de le faire si commodément) celui de l'autre, en en retranchant toute la longueur du fil additionnel de 11 mètres, ou en la lui ajoutant, ce qui annulait presque son courant propre. La marche de l'aiguille du rhéomètre n'a jamais indiqué qu'une augmentation ou une diminution *progressive* de déviation, et mis en évidence l'influence prépondérante d'un courant sur l'autre, ou leur neutralisation mutuelle à cause de leur égalité en des sens opposés.

---

(1) Voici un exemple numérique destiné à prouver la délicatesse de mes appareils de mesure. Le thermomètre marquant + 143 degrés,

Le premier couple faisait dévier l'aiguille de..	0°	à	39°	est;
Le second..............................	0	à	18	ouest;
Et l'opposition de leurs courants............	0	à	29	est.

70. L'expérience a été répétée en lançant les deux courants dans le même sens par le fil du rhéomètre. Elle a donné un résultat analogue, soit *l'absence la plus complète d'intermittence* dans l'allure de l'aiguille, pour une addition ou une soustraction toujours croissante du fil additionnel.

71. J'ai fait encore d'autres épreuves avec des piles hydro-électriques (6), en employant le thermomètre de Breguet (5, *c*) comme moyen de mesure. Deux couples de Daniell ont été mis en relation avec cet instrument, à l'aide de deux conducteurs de laiton bien égaux n° 4. En établissant un second circuit avec deux autres fils tels, que le courant, partant des mêmes pôles, traversât le thermomètre en sens inverse du premier, l'aiguille est revenue à son zéro de départ, et s'y est maintenue. Afin de m'assurer que cette neutralisation n'était pas seulement apparente et due à la circonstance, que le double circuit suffisait à la décharge complète de la pile en dehors de la spirale, j'ai répété l'expérience avec quatre fils d'acier n° 1, formant un double circuit bien plus mauvais conducteur que celui des fils de laiton, et avec dix couples au lieu de deux. Le résultat est resté le même.

72. On pourrait peut-être élever contre la méthode des courants directs et continus, les objections suivantes :

a. Il convient d'employer une source commune au lieu de deux sources électriques semblables. Dans les phénomènes d'interférence lumineuse ou calorifique, c'est à la même radiation que s'empruntent les faisceaux qui s'entre-détruisent.

b. Dans l'hypothèse ondulatoire de l'électricité, la circonstance, que les vibrations doivent traverser une partie d'un circuit (le fil du rhéostat) dont le diamètre est diminué, pourrait s'opposer à la possibilité de leur interférence ultérieure avec un courant dont les vibrations n'ont pas subi une modification analogue.

c. Semblablement, les variations de longueur d'un des circuits agissent sur *l'intensité* du courant qui émane d'une source constante. Or il se peut que deux courants d'inégale intensité soient incapables d'interférer dans des conditions dans lesquelles ils se fussent entre-détruits si leurs intensités eussent été égales.

73. On doit remarquer que les deux premières objections ne s'appliquent pas à la méthode des courants induits. Mais, afin de leur enlever toute valeur, j'ai imaginé une troisième méthode consistant à n'employer qu'un seul couple thermo-électrique, dont le courant passe à la fois en partie dans le fil du rhéomètre, et en partie dans un fil de dérivation. Ce fil était celui de cuivre n° 4, et le couple celui des fils de platine n° 2 et de cuivre n° 3.

C. *Méthode des dérivations.*

74. Lorsqu'on ferme avec le rhéomètre le circuit du couple, on peut opérer trois dérivations : du fil de platine à celui de cuivre, en obligeant ainsi une partie du courant à ne point traverser l'appareil mesureur ; du fil de platine à lui-même, en établissant en des points quelconques sur sa longueur les jonctions avec les extrémités du fil de dérivation, et faisant varier, soit la distance de ces points, soit la longueur de ce fil ; enfin, du fil de cuivre à lui-même, en procédant d'une manière analogue.

75. Le fil de dérivation avait $0^m,003$ de diamètre, et ne pouvait, en conséquence, être enroulé sur le rhéostat. Pour assurer un contact constant sur sa surface (condition extrêmement importante), et pour faire varier sa longueur aussi lentement que cela était nécessaire, j'ai employé un tube de cuivre pur, long de $0^m,05$, percé d'un canal de $0^m,0034$, et qui se visse dans l'un des trous d'une pince de Poggendorff ; ses deux extrémités sont fendues en porte-crayon, et les lèvres se rapprochent à volonté par des anneaux compresseurs.

76. Aucune des trois dérivations n'a donné lieu à des phénomènes d'interférence.

77. La seconde dérivation a mis en évidence l'influence remarquable de la conductibilité sur l'intensité du courant; car le fil de cuivre n° 4, étant beaucoup meilleur conducteur que le fil de platine du couple, a augmenté la déviation de l'aiguille d'une manière sensible. Dans l'une des expériences, où l'on fit les jonctions, d'une part sur le fil de platine immédiatement à sa sortie de l'éprouvette, de l'autre avec le rhéomètre, l'index fut poussé à 15 degrés de sa première position. Cet accroissement dans la déviation s'affaiblissait, mais sans aucune intermittence, lorsqu'on rapprochait le premier point de contact du second.

78. La troisième dérivation n'a produit aucune action sensible sur l'aiguille, comme il était aisé de le prévoir, puisque le fil de dérivation et celui de cuivre du couple étaient de même diamètre, et que chacun, pris à part, avait une conductibilité propre, et des dimensions suffisantes pour transmettre tout le courant thermo-électrique.

79. La méthode des dérivations me paraît être à l'abri de la troisième objection (72, *c*), celle des intensités. En effet, la différence dans l'intensité des courants qui se réunissaient après être partis d'une même source et avoir suivi deux voies entièrement semblables, a pu être rendue aussi faible que possible sans qu'il en résultât d'interférences. Or, l'analogie étant ici notre seul guide, il est nécessaire de se rappeler que, dans des circonstances tout à fait pareilles, les vibrations de l'éther qui constituent la lumière, et celles des fluides élastiques qui engendrent le son, ont présenté des phénomènes d'entre-destruction bien évidents (1).

Lausanne, 15 mars 1845.

---

(1) Dans l'expérience fondamentale de Fresnel, les faisceaux de lumière n'atteignent pas nécessairement les deux miroirs sous la même incidence, et n'ont pas la même intensité lorsqu'ils interfèrent après la réflexion.

NOTE SUR LES BIFORMIATES DE POTASSE ET DE SOUDE;

PAR M. A. BINEAU.

A la suite de mes observations sur la densité de la vapeur acétique froide, j'ai mentionné un rapprochement qu'on pourrait faire entre la condensation insolite de cette vapeur et l'existence des biacétates. Cette remarque, à laquelle j'attache, du reste, peu d'importance, m'a conduit à rechercher si une coïncidence semblable ne se reproduisait pas avec l'acide formique. Or les expériences que nous allons rapporter démontreront que l'on retrouve encore dans l'acide formique, comme dans l'acide acétique, cette aptitude à former des bisels, qui se fait si bien remarquer dans leurs homologues des ordres supérieurs.

Biformiate de potasse.

Je fis dissoudre du formiate de potasse neutre dans de l'acide formique concentré et chaud. Des aiguilles cristallines se déposèrent pendant le refroidissement; elles furent débarrassées du liquide adhérent par la pression, réitérée cinq ou six fois, entre des feuilles de papier à filtre.

L'eau mère abandonnée dans le récipient de la machine pneumatique, avec de l'acide sulfurique et des fragments de potasse, fournit une masse cristalline, dont une partie fut pulvérisée, puis exposée de nouveau dans le vide à plusieurs reprises, tant qu'elle exhalait une odeur sensible d'acide formique.

Après que M. Weber eut montré que les surfaces suivant lesquelles le son disparaît autour d'un diapason vibrant sont courbées hyperboliquement, M. Kane est parvenu, en suivant une idée de sir J. Herschel, à construire des tuyaux réunis dont les longueurs sont dans le rapport de deux à trois, ou de six à sept, et qui détruisent par interférence un des sons, en nombre déterminé, qu'on fait passer par leur intérieur. (*Philosophical Magazine*, tome VII, page 301; *Annales de Poggendorff*, tome XXXVII, page 435.)

Enfin, je dissolvis dans l'alcool l'autre portion de la masse saline, et je fis évaporer la liqueur dans le vide.

Les produits de ces trois sortes de préparations furent soumis à l'analyse par un procédé susceptible d'une exactitude très-satisfaisante, malgré l'exiguïté du poids des matières employées.

Je déterminai, à l'aide d'une solution titrée de soude caustique, la quantité d'acide qui dépassait la proportion nécessaire pour la neutralisation de la base. Après cette opération, la liqueur était évaporée dans un creuset de platine, et le résidu transformé en carbonates par la calcination. Ensuite, pour évaluer la quantité d'alcali qui s'y trouvait, je me servais d'un acide titré.

J'avais obtenu celui-ci en ajoutant à $22^{gr},55$ d'acide chlorhydrique sédécihydraté la proportion d'eau convenable pour former un volume de 1 litre. La solution alcaline fut préparée de manière à neutraliser un volume égal au sien de la liqueur précédente.

Une couleur réactive très-sensible était indispensable. Je me l'étais procurée en concentrant, jusqu'à consistance sirupeuse, une décoction de tournesol, ajoutant un excès d'acide acétique, et lavant la masse à l'alcool, qui n'enleva qu'une très-faible portion de substance colorante. Un demi-gramme de la matière qui reste après ces traitements suffit pour donner à 1 décilitre d'eau la coloration désirable.

Je ne pouvais rencontrer aucune difficulté à saisir le moment précis de la neutralisation de l'excès d'acide formique par la soude. Quant à l'appréciation de la quantité d'acide nécessaire pour la décomposition des carbonates, je l'obtenais pareillement à $\frac{1}{20}$ de centimètre cube près, en expulsant par la chaleur l'acide carbonique, dès qu'il commençait à rougir trop fortement la couleur du tournesol, puis continuant à verser de l'acide titré goutte à goutte, tant que l'ébullition rétablissait la couleur bleue.



Le tournesol, introduit pour indiquer l'accomplissement de la première neutralisation, ajoutait un peu d'alcali au produit de la décomposition des formiates par le feu. Mais la quantité en était extrêmement faible; car, dans aucun essai, je n'ai employé plus d'un demi-centimètre cube du liquide coloré, et l'expérience m'a montré que le résidu de la calcination de 1 centimètre cube de ce liquide était neutralisé par $0^{cc},2$ de mon acide d'épreuve. Je ferai désormais abstraction de cette petite cause d'erreur, à laquelle, du reste, j'ai remédié toutes les fois que le volume de la dissolution de tournesol atteignit ou dépassa un quart de centimètre cube, les nombres que je présenterai ayant subi alors la déduction convenable.

Chaque centimètre cube de la solution de soude consommée correspondait à $5^{milligr},75$ d'acide formique concentré (1). Après la calcination dans le creuset de platine, cette soude se retrouvait avec la base du sel primitif à l'état de carbonate. Le volume de l'acide employé étant en conséquence diminué de celui de la solution alcaline, chaque centimètre cube du reste accusait $5^{milligr},88$ de potasse, ou $10^{milligr},51$ de formiate neutre.

Voici la composition en centièmes trouvée pour les trois

---

(1) En prenant l'équivalent de l'oxygène égal à 1, celui de

l'acide chlorhydrique à 16 équivalents d'eau est....	22,55
Celui de la soude.	3,88
Celui de l'acide formique concentré................	5,75
Celui de la potasse..................................	5,88
Celui du formiate de potasse neutre...	10,51

Or 1 centimètre cube de l'acide d'épreuve contenait $22^{milligr},55$ d'acide chlorhydrique hydraté; conséquemment, dans 1 centimètre cube de la solution alcaline, devaient se trouver $3^{milligr},88$ de soude, et 1 centimètre cube de cette solution devait neutraliser $5^{milligr},75$ d'acide formique.

De même, 1 centimètre cube de l'acide titré devait saturer $5^{milligr},88$ de potasse, ou, en d'autres termes, la base renfermée dans $10^{milligr},51$ de formiate neutre de potasse.

produits mentionnés (1) :

	I.	II.	III.
Formiate hydrique....	34,2	33,4	29,6
Formiate potassique...	63,2	59,0	59,4
Eau..............	2,6	7,6	11,0
	100,0	100,0	100,0

ou bien, en ne tenant pas compte de l'eau, que le formiate acide de potasse enlève à l'air avec une grande avidité :

	I.	II.	III
Formiate hydrique...	35,1	36,3	33,3
Formiate potassique...	64,9	63,7	66,7
	100,0	100,0	100,0

Or la théorie assigne au biformiate de potasse

$$(C^4 H^4 O^4 + C^4 H^2 O^4 K)$$

les proportions suivantes :

Formiate hydrique......	575	ou	35,3
Formiate potassique.....	1051		64,7
	1626		100,0

Le biformiate de potasse cristallise facilement, n'a point d'odeur, possède une saveur fortement acide, tombe rapidement en déliquescence à l'air, se dissout abondamment

---

	I.	II.	III.
(1) Poids de la matière analysée.........	$0^{gr},144$	$0^{gr},141$	$0^{gr},99$
Solution de soude consommée pour la neutraliser....	$8^{cc},55$	$8^{cc},2$	$5^{cc},1$
Acide titré nécessaire pour la décomposition des carbonates..........	$17^{cc},2$	$16^{cc},1$	$10^{cc},7$
D'où l'on déduit :			
Acide formique concentré..........	$0^{gr},0492$	$0^{gr},0472$	$0^{gr},0293$
Formiate de potasse neutre.........	$0^{gr},0909$	$0^{gr},0831$	$0^{gr},0588$
	$0^{gr},1401$	$0^{gr},1303$	$0^{gr},0881$

dans l'acide formique, dans l'alcool et dans l'eau. Sa dissolution aqueuse, surtout quand elle est très-étendue, abandonne une portion de l'acide par l'évaporation au bain-marie. L'analyse du n° III montre qu'un effet analogue a dû s'opérer aussi pendant la dessiccation de la solution alcoolique dans le vide. Le sel sec paraît indécomposable par la chaleur de 100 degrés.

Biformiate de soude.

Du formiate de soude neutre ayant été dissous dans l'acide formique concentré, l'évaporation de la liqueur dans le vide donna lieu à des cristaux confus, qui furent essuyés à plusieurs reprises entre des doubles de papier à filtre. Le sel redevenait humide presque au moment où l'on développait le papier dans lequel il avait été comprimé; on peut dire qu'il s'est lavé dans l'eau qu'il prenait à l'atmosphère.

Analysé par le même procédé que le sel de potasse correspondant (1), il a offert, abstraction faite de l'eau absorbée, qui s'élevait à 7 pour 100, les proportions indiquées par la théorie pour le biformiate de soude :

Formiate hydrique. . . .	575	ou	40,4
Formiate sodique	851		59,6
	1426		100,0

Le biformiate de soude est doué, comme celui de potasse, d'une saveur très-acide, d'une grande solubilité, d'une

(1) Matière employée pour l'analyse.......... 0gr,161
Soude titrée consommée.................. 10cc,5
Acide titré consommé.................... 21cc,0

D'où l'on déduit :

Acide formique concentré................	0gr,0604
Formiate de soude neutre................	0gr,0893
	0gr,1497

tendance extrême à la déliquescence. Non-seulement il se trouve pour la majeure partie ramené à l'état de sel neutre quand on le dissout dans une grande quantité d'eau et qu'on évapore la solution ; mais, de plus, l'abandon de ses cristaux dans le vide suffit pour les faire effleurir en leur enlevant une portion de leur acide.

MÉMOIRE SUR LA RÉFLEXION MÉTALLIQUE ;

PAR M. J. JAMIN.

Dans un Mémoire remarquable publié dans les *Transactions philosophiques* du mois d'avril 1830, le docteur Brewster appela l'attention des physiciens sur les phénomènes présentés par la réflexion métallique ; et, sans chercher à déterminer la nature des modifications imprimées à la lumière par les métaux, il exécuta des expériences qui lui firent découvrir quelques lois isolées auxquelles il ne donna aucune interprétation théorique. Depuis cette époque, la réflexion métallique devint l'objet d'études suivies : les unes mathématiques, dont nous aurons souvent l'occasion de parler dans la suite ; les autres expérimentales, trop peu nombreuses pour résoudre complétement le problème, laissant souvent à désirer sous le rapport de la précision, et exécutées par des procédés de mesure fort compliqués. C'est dans le but de simplifier les méthodes et d'étendre ces recherches, que j'ai entrepris les expériences suivantes. Avant de les faire connaître, je résumerai les lois les plus simples et les plus générales découvertes par M. Brewster.

1°. Si l'on fait réfléchir un nombre quelconque de fois, sur un métal, un rayon polarisé dans les azimuts de 0 degré ou de 90 degrés, il reste toujours polarisé dans le même plan après la réflexion.

2°. Tout rayon qui est, avant la réflexion, polarisé dans

un autre azimut, est dépolarisé en partie après avoir subi l'action du métal.

3°. Si l'on fait tomber sur un miroir métallique un faisceau de lumière naturelle, il ne se polarise par la réflexion sous aucune incidence, et il présente, quand on l'examine avec un polariscope, les apparences d'un rayon partiellement polarisé. M. Brewster a remarqué d'ailleurs, et cette observation est importante, qu'il existe une incidence particulière pour laquelle la proportion de lumière polarisée par réflexion est la plus considérable; cette incidence a été nommée *angle de polarisation maxima*.

4°. Quand la lumière polarisée est réfléchie plusieurs fois sur des miroirs métalliques parallèles, sous l'incidence du maximum de polarisation, la polarisation est rétablie après un nombre pair de réflexions.

5°. Enfin, le faisceau réfléchi redevient polarisé après un nombre pair ou impair de réflexions sous des incidences nombreuses, déterminées par des lois qui restent à trouver.

Tout rayon polarisé dans un plan quelconque avant l'incidence, pouvant toujours se décomposer en deux autres polarisés dans les azimuts de 0 degré et de 90 degrés, lesquels, d'après M. Brewster, ne changent pas leur azimut en se réfléchissant, le rayon réfléchi sera toujours formé par la superposition de deux rayons polarisés dans ces azimuts principaux, et son état vibratoire sera connu, si l'on a recherché d'avance les modifications que subissent en se réfléchissant les rayons composants. La première question que nous devons nous poser est donc celle-ci : chercher les transformations qui s'opèrent, pendant la réflexion, dans des rayons polarisés dans les azimuts principaux.

Or tout rayon polarisé, qui subit une action quelconque sans perdre sa polarisation et sans changer d'azimut, ne peut éprouver que des changements de phases et des variations d'intensité : nous avons donc à examiner si ces modifications se réalisent, et suivant quelles lois elles se pro-

tendance extrême à la déliquescence. Non-seulement il se trouve pour la majeure partie ramené à l'état de sel neutre quand on le dissout dans une grande quantité d'eau et qu'on évapore la solution ; mais, de plus, l'abandon de ses cristaux dans le vide suffit pour les faire effleurir en leur enlevant une portion de leur acide.

MÉMOIRE SUR LA RÉFLEXION MÉTALLIQUE ;

PAR M. J. JAMIN.

Dans un Mémoire remarquable publié dans les *Tran sactions philosophiques* du mois d'avril 1830, le docteu Brewster appela l'attention des physiciens sur les phén mènes présentés par la réflexion métallique ; et, sans ch cher à déterminer la nature des modifications imprimées à lumière par les métaux, il exécuta des expériences qui firent découvrir quelques lois isolées auxquelles il ne don aucune interprétation théorique. Depuis cette époque réflexion métallique devint l'objet d'études suivies : les u mathématiques, dont nous aurons souvent l'occasion parler dans la suite ; les autres expérimentales, trop nombreuses pour résoudre complétement le problè laissant souvent à désirer sous le rapport de la précisi et exécutées par des procédés de mesure fort compliq C'est dans le but de simplifier les méthodes et d'éte ces recherches, que j'ai entrepris les expériences suiva Avant de les faire connaître, je résumerai les lois les simples et les plus générales découvertes par M. Brew

1°. Si l'on fait réfléchir un nombre quelconque de sur un métal, un rayon polarisé dans les azimuts de o ou de 90 degrés, il reste toujours polarisé dans le plan après la réflexion.

2°. Tout rayon qui est, avant la réflexion, polaris

relation évidemment vérifiée par la même valeur de n que les précédentes, puisqu'elle en est une conséquence; et, au lieu de la valeur de l'indice de réfraction qui satisfait aux premières, nous pouvons déterminer celle qui convient à la dernière. Nous obtenons successivement

$$\operatorname{tang} A' = \frac{\cos(i+r)}{\cos(i-r)} = \frac{1 - \operatorname{tang} i \operatorname{tang} r}{1 + \operatorname{tang} i \operatorname{tang} r},$$

$$\operatorname{tang} i \operatorname{tang} r = \frac{1 - \operatorname{tang} A'}{1 + \operatorname{tang} A'} = \operatorname{tang}(45 - A').$$

$$(5) \qquad \operatorname{tang} r = \frac{\operatorname{tang}(45 - A')}{\operatorname{tang} i}.$$

Alors, l'azimut de polarisation de la lumière incidente étant de 45 degrés, l'incidence étant i, nous mesurerons A', nous calculerons r au moyen de la formule (5), et n par la relation $n = \frac{\sin i}{\sin r}$. La valeur de i étant arbitraire, nous pourrons opérer sous des incidences nombreuses, et obtenir pour chaque expérience des valeurs de n entre lesquelles nous prendrons les moyennes. Voici les résultats :

Incidences.	Valeurs de n.
80	1,4909
70	1,4932
60	1,4896
50	1,4949
40	1,4900
30	1,4965
Moyenne	1,4925

Ce résultat ne diffère que de trois centièmes de celui qui est donné par les expériences directes pour l'indice de réfraction du verre; nous l'adopterons pour le calcul des formules (1), et le succès de nos expériences dépendra dorénavant du soin avec lequel seront mesurés les angles i et β. Je vais entrer à ce sujet dans quelques détails.

Un cercle horizontal, porté par un pied en cuivre, sup-

duisent pour deux rayons polarisés, l'un dans l'azimut de o degré et l'autre dans l'azimut de 90 degrés. C'est cette étude que nous allons faire, en commençant par la détermination des intensités.

I. — *Mesure des intensités de la lumière réfléchie par les métaux.*

Si l'on fait tomber sur une lame de verre des rayons polarisés dans les azimuts de o degré ou de 90 degrés, les intensités des faisceaux réfléchis seront représentées par les formules suivantes de Fresnel :

$$(1) \qquad J'^2 = \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)}, \qquad I'^2 = \frac{\tang^2(i-r)}{\tang^2(i+r)}.$$

Ces formules, vérifiées par MM. Arago et Brewster, sont aujourd'hui admises par les physiciens ; elles vont nous servir de point de départ pour mesurer les quantités



de lumière I^2 et J^2 réfléchies par les métaux : il suffira pour cela de comparer I^2 et I'^2 d'une part, J^2 et J'^2 de l'autre.

Pour faire cette comparaison, plaçons en contact deux lames, l'une de verre, l'autre de métal, de manière que les deux faces polies soient dans le même plan, et que les deux lames constituent une même surface réfléchissante, dont l'une des parties est en verre, l'autre partie en métal, puis faisons réfléchir sur le milieu de cette double lame un rayon polarisé dans le plan d'incidence : l'une des moitiés du rayon sera réfléchie par le verre, l'autre par le métal; toutes deux resteront polarisées dans l'azimut de o degré, et ne donneront qu'une seule image en traversant un prisme biréfringent dont la section principale coïncide avec le plan primitif de polarisation. Mais si nous faisons tourner ce prisme d'un angle β, nous obtiendrons une image ordinaire et une extraordinaire pour chacune des deux portions du faisceau réfléchies par le verre et par le métal; ce qui fera quatre images dont les intensités seront :

	Métal.	Verre.
O.......	$J^2 \cos^2 \beta$	$J'^2 \cos^2 \beta$
E.......	$J^2 \sin^2 \beta$	$J'^2 \sin^2 \beta$

Quand β varie, les images ordinaires et extraordinaires subissent des changements d'intensité inverses, et il y a toujours une valeur particulière de β qui rend l'image ordinaire du métal égale à l'image extraordinaire du verre.

On a, dans ce cas,

$$J^2 \cos^2 \beta = J'^2 \sin^2 \beta;$$

et, en remplaçant J'^2 par sa valeur tirée des formules de Fresnel,

$$(2) \qquad J^2 = \operatorname{tang}^2 \beta \frac{\sin^2(i - r)}{\sin^2(i + r)}.$$

Si, au contraire, nous cherchons la valeur β' qui rend l'image extraordinaire du métal égale à l'ordinaire du verre, nous obtenons

$$(3) \qquad J^2 = \cot^2 \beta' \frac{\sin^2(i - r)}{\sin^2(i + r)}.$$

L'expérience nous fera connaître β et β' qui devront être complémentaires, et nous calculerons J^2 au moyen des formules (2) et (3).

Il est bien évident, d'ailleurs, que cette méthode est applicable au cas où la lumière est polarisée dans un azimut de 90 degrés; on déterminera de même l'azimut des teintes égales, et l'on obtiendra

$$(4) \qquad I^2 = \operatorname{tang}^2 \beta \frac{\operatorname{tang}^2(i - r)}{\operatorname{tang}^2(i + r)}, \qquad I^2 = \cot^2 \beta' \frac{\operatorname{tang}^2(i - r)}{\operatorname{tang}^2(i + r)};$$

seulement, dans le voisinage de l'angle de polarisation du verre, il n'y aura plus de lumière réfléchie par cette substance, partant point de comparaison possible, et il en résultera une lacune de quelques degrés dans l'expérience.

Ainsi, nous polariserons successivement la lumière dans le plan d'incidence et le plan perpendiculaire, et, pour obtenir la proportion de lumière réfléchie dans chacun de

ces deux cas, par le miroir métallique, nous ferons tourner l'analyseur jusqu'à ce que deux images de nom contraire, données par les deux substances, soient égales: nous trouverons par deux observations distinctes, qui devront s'accorder, les azimuts β et $90^\circ - \beta$, de la section principale; et l'intensité de la lumière réfléchie par le métal sera égale à celle qui l'est par le verre, multipliée par la tangente carrée de β.

Cette méthode, qui, au point de vue théorique, est d'une simplicité extrême, ne peut conduire à des résultats exacts que si l'indice de réfraction du verre est parfaitement connu, puisque les intensités I'^2 et J'^2 de la lumière réfléchie par cette substance sont des fonctions de l'incidence et de l'indice de réfraction. Or on a deux moyens de trouver cette dernière quantité : ils consistent, le premier, à rechercher directement l'indice du verre en le taillant en prisme; le second, à déterminer l'angle de polarisation i du verre, et à poser $\tang i = n$. Malheureusement, ces deux méthodes ont donné des résultats qui diffèrent d'une quantité notable; et, pour choisir entre les deux, il faut se rappeler que les formules précédentes ne pourront être employées que si elles sont vraies dans tous les cas particuliers, et que si elles donnent une intensité nulle pour la lumière réfléchie sous l'angle du maximum de polarisation, quand le rayon est polarisé perpendiculairement au plan d'incidence, ce qui exige que l'on ait $\tang i = n$. Il faut donc employer, pour la détermination de l'indice (n), une méthode qui vérifie les formules (1); je me suis arrêté à la suivante.

Les deux formules (1) conduisent à une troisième qui fait connaître l'azimut A' de la lumière réfléchie, quand le rayon incident est polarisé à 45 degrés du plan d'incidence; cette formule est la suivante :

$$\tang A' = \frac{\cos(i + r)}{\cos(i - r)}.$$

relation évidemment vérifiée par la même valeur de n que les précédentes, puisqu'elle en est une conséquence; et, au lieu de la valeur de l'indice de réfraction qui satisfait aux premières, nous pouvons déterminer celle qui convient à la dernière. Nous obtenons successivement

$$\operatorname{tang} A' = \frac{\cos(i+r)}{\cos(i-r)} = \frac{1 - \operatorname{tang} i \operatorname{tang} r}{1 + \operatorname{tang} i \operatorname{tang} r},$$

$$\operatorname{tang} i \operatorname{tang} r = \frac{1 - \operatorname{tang} A'}{1 + \operatorname{tang} A'} = \operatorname{tang}(45 - A').$$

$$(5) \qquad \operatorname{tang} r = \frac{\operatorname{tang}(45 - A')}{\operatorname{tang} i}.$$

Alors, l'azimut de polarisation de la lumière incidente étant de 45 degrés, l'incidence étant i, nous mesurerons A', nous calculerons r au moyen de la formule (5), et n par la relation $n = \frac{\sin i}{\sin r}$. La valeur de i étant arbitraire, nous pourrons opérer sous des incidences nombreuses, et obtenir pour chaque expérience des valeurs de n entre lesquelles nous prendrons les moyennes. Voici les résultats :

Incidences.	Valeurs de n.
80	1,4909
70	1,4932
60	1,4896
50	1,4949
40	1,4900
30	1,4965
Moyenne	1,4925

Ce résultat ne diffère que de trois centièmes de celui qui est donné par les expériences directes pour l'indice de réfraction du verre; nous l'adopterons pour le calcul des formules (1), et le succès de nos expériences dépendra dorénavant du soin avec lequel seront mesurés les angles i et β. Je vais entrer à ce sujet dans quelques détails.

Un cercle horizontal, porté par un pied en cuivre, sup-

porte un tuyau noirci intérieurement, fixé sur le cercle, dirigé constamment vers le centre et muni à ses deux extrémités de fils croisés, destinés à fixer la direction du rayon incident. Ce tuyau porte un prisme de Nichol qui polarise la lumière, et dont la direction est déterminée par un cercle divisé vertical, établi sur le tuyau. Un second tube qui reçoit le rayon réfléchi se meut autour du cercle; on mesure ses déplacements au moyen d'un vernier, on analyse la lumière réfléchie par un prisme biréfringent placé à son extrémité extérieure, et la direction de la section principale de ce prisme est connue au moyen d'un deuxième cercle vertical fixé sur ce tube mobile. Au centre du cercle horizontal est une table sur laquelle on établit verticalement la double lame dans une position telle, que la ligne de séparation des deux substances repose sur le centre même de l'appareil; cette table est mobile autour du centre, et une alidade, qui parcourt le limbe du cercle divisé, permet de faire varier et de mesurer les incidences.

La verticalité de la double lame étant une condition indispensable, on cherchait d'abord à la réaliser par les procédés connus; on la vérifiait ensuite en polarisant la lumière dans les azimuts principaux, en s'assurant que la polarisation demeurait rectiligne après la réflexion sur le métal, et que l'azimut ne changeait pas en faisant tourner de 180 degrés la surface réfléchissante. D'ailleurs, on a toujours fait deux séries d'observations, en plaçant la surface réfléchissante d'abord à la droite, ensuite à la gauche de l'observateur, afin de corriger les erreurs provenant du défaut de verticalité de la double lame.

Les incidences étaient mesurées, et par la déviation du rayon réfléchi, et par le déplacement de la lame; l'angle β se déterminait avec une grande précision; on sait, en effet, avec quelle facilité l'œil reconnaît l'égalité de deux lumières de même teinte, et je me suis assuré qu'un peu d'habitude rendait la sensibilité de cet organe vrai-

ment remarquable; les résultats des expériences faites dans les mêmes circonstances ne diffèrent jamais de plus de quinze minutes, et, si l'on commet des erreurs plus graves, c'est que les points de repère, soit pour la mesure des incidences, soit pour la position des plans de polarisation, ne s'obtiennent pas toujours avec une aussi grande exactitude. Faisons remarquer, d'ailleurs, que, dans chaque quadrant, il y a deux angles β et $90^\circ - \beta$, qui rendent l'image ordinaire ou extraordinaire du métal égale à l'image extraordinaire ou ordinaire du verre; chaque détermination résulte donc de huit observations.

Dans toutes mes expériences, la lumière était fournie par une lampe Carcel, placée dans une boîte fermée, au foyer d'une lentille qui rendait les rayons parallèles; de cette manière, les opérations étaient exécutées dans l'obscurité la plus complète : la lumière employée était très-intense, toujours identique à elle-même; elle était rendue sensiblement homogène par un verre rouge très-épais, choisi avec beaucoup de soin, et qui, laissant passer assez de rayons pour que les observations fussent faciles, diminuait assez son intensité pour que le prisme de Nichol donnât une polarisation parfaite.

Mes expériences, exécutées avec des lames d'acier et de métal des miroirs bien polies, sont résumées dans les tableaux suivants; on remarquera que les intensités de la lumière réfléchie polarisée dans le plan d'incidence varient peu, et qu'elles diminuent progressivement depuis l'incidence de 90 degrés jusqu'à 0 degré.

Si, au contraire, la lumière est polarisée dans l'azimut de 90 degrés, les intensités diminuent depuis l'incidence rasante jusqu'à l'angle de polarisation maxima, et elles augmentent ensuite jusqu'à l'incidence normale.

Acier. — *Racine carrée des intensités de la lumière réfléchie dans le plan d'incidence :* $i_1 = 76 \quad \varepsilon = 57,53$.

INCIDENCES.	ANGLES observés. β	RACINE CARRÉE DES INTENSITÉS observées.	calculées.	DIFFÉRENCES.
85°	48°. 2′	0,951	0,977	— 0,026
80	52. 9	0,945	0,954	— 0,009
75	56.15	0,946	0,932	+ 0,014
70	59 40	0,915	0,910	+ 0,005
65	61.56	0,898	0,892	+ 0,006
60	64.52	0,897	0,874	+ 0,023
55	66.45	0,869	0,856	+ 0,013
50	67.57	0,828	0,842	— 0,014
45	69.37	0,818	0,827	— 0,009
40	71. 7	0,780	0,815	— 0,035
35	72.10	0,800	0,804	— 0,004
30	73. 3	0,790	0,795	— 0,005
25	73.56	0,791	0,787	+ 0,004
20	74.26	0,780	0,781	— 0,001

Acier. — *Racine carrée des intensités de la lumière réfléchie dans le plan perpendiculaire au plan d'incidence.*

85°	45°.42′	0,719	0,709	+ 0,010
80	48 21	0,547	0,583	— 0,037
75	60.00	0,566	0,563	+ 0,003
70	69.15	0,545	0,569	— 0,024
65	79.44	0,627	0,599	+ 0,028
60	86.10	0,630	0,630	0,000
55	″	″	″	″
50	85. 4	0,666	0,681	— 0,015
45	82.22	0,689	0,701	— 0,012
40	80.32	0,688	0,717	— 0,029
35	79.10	0,741	0,730	+ 0,011
30	78 10	0,760	0,742	+ 0,018
25	77.20	0,769	0,751	+ 0,018
20	76.36	0,770	0,758	+ 0,012

Métal des miroirs. — *Racine carrée des intensités de la lumière réfléchie dans le plan d'incidence :* $i_1 = 75,50$ $\iota = 64$.

INCIDENCES.	ANGLES observés. β.	RACINE CARRÉE DES INTENSITÉS		DIFFÉRENCES.
		observée.	calculée.	
86°	47°.38′	0,968	0,984	— 0,016
84	48.53	0,929	0,976	— 0,047
82	50.13	0,937	0,969	— 0,032
80	52.33	0,959	0,961	— 0,002
78	53.47	0,944	0,954	— 0,010
76	55.35	0,950	0,948	+ 0,002
74	56.50	0,940	0,934	+ 0,006
72	57.58	0,926	0,932	— 0,006
70	58.51	0,869	0,925	— 0,056
68	60.13	0,906	0,919	— 0,013
66	62.40	0,950	0,912	+ 0,038
64	63.39	0,940	0,905	+ 0,035
62	64.10	0,914	0,900	+ 0,014
60	64.41	0,890	0,894	— 0,004
58	65.46	0,902	0,888	+ 0,014
56	66. 8	0,850	0,882	— 0,032
54	66.53	0,859	0,876	— 0,017
52	68.16	0,877	0,872	+ 0,005
50	69. 9	0,880	0,866	+ 0,014
48	69.40	0,869	0,861	+ 0,008
46	70.23	0,869	0,857	+ 0,012
44	71. 8	0,873	0,852	+ 0,021
42	71.53	0,841	0,848	— 0,007
40	72.00	0,832	0,844	— 0,012
38	72.40	0,833	0,840	— 0,007
36	73. 3	0,823	0,836	— 0,013
34	73. 5	0,835	0,833	+ 0,002
32	73.48	0,850	0,830	+ 0,020
30	74. 5	0,845	0,827	+ 0,018
28	75.18	0,837	0,824	+ 0,013
26	74.55	0,854	0,821	+ 0,033
24	75.27	0,868	0,819	+ 0,049
22	75.32	0,857	0,816	+ 0,041
20	75.45	0,858	0,814	+ 0,044

Métal des miroirs. — ***Racine carrée des intensités de la lumièr réfléchie perpendiculairement au plan d'incidence.***

INCIDENCES.	ANGLES observés. β.	RACINE CARRÉE DES INTENSITÉS		DIFFÉRENCES.
		observée.	calculée.	
86°	46°.36′	0,754	0,800	— 0,046
84	47.33	0,715	0,736	— 0,021
82	50.58	0,697	0,683	+ 0,014
80	53.18	0,655	0,651	+ 0,004
78	56.32	0,631	0,633	— 0,002
76	60. 6	0,623	0,626	— 0,003
74	64.47	0,666	0,626	+ 0,040
72	69.18	0,678	0,630	+ 0,048
70	73.18	0,688	0,637	+ 0,051
68	76. 3	0,666	0,646	+ 0,020
66	79.44	0,654	0,659	— 0,005
64	82.21	0,729	0,666	+ 0,063
62	84.24	0,701	0,677	+ 0,024
"	"	"	"	"
50	85.59	0,819	0,730	+ 0,089
48	85 11	0,760	0,737	+ 0,023
46	83.52	0,801	0,744	+ 0,057
44	82.15	0,723	0,749	— 0,026
42	82.00	0,747	0,755	— 0,008
40	81.46	0,793	0,761	+ 0,032
38	80.23	0,764	0,765	— 0,001
36	80.34	0,794	0,770	+ 0,024
34	80.12	0,824	0,774	+ 0,050
32	79.56	0,860	0,778	+ 0,082
30	79. 7	0,828	0,781	+ 0,047

On trouve, dans la quatrième colonne des tableaux pr cédents, des nombres calculés qui reproduisent les exp

riences avec une fidélité satisfaisante; ces nombres sont fournis par des formules dues à M. Cauchy. Ce géomètre, guidé par les expériences de M. Brewster, a traité théoriquement le problème de la réflexion métallique, et nous verrons bientôt qu'il l'a complétement résolu. Comme ses travaux à ce sujet n'ont pas été publiés en entier, nous croyons devoir placer ici un résumé des idées théoriques qui leur servent de base, et rappeler les formules auxquelles il a été conduit.

Quand la lumière passe du vide dans un corps homogène, il existe, entre les longueurs des ondes incidentes et réfractées, un rapport que l'on a nommé *indice de réfraction*, et qui est constant quand le corps est homogène et non cristallisé. Si ce corps est transparent, l'indice de réfraction en est la seule caractéristique, et la connaissance de cette constante suffit pour calculer, dans tous les cas, l'action que la substance exerce sur la lumière; mais, si le corps restant homogène devient opaque, cette donnée est insuffisante, et la modification que subit le rayon se complique d'une nouvelle action. Les corps, en effet, n'étant jamais tout à fait opaques, donnent naissance à des ondes réfractées quand ils sont frappés par la lumière; seulement elles ne traversent qu'une très-faible épaisseur : on peut donc admettre qu'elles s'affaiblissent rapidement, de manière à devenir insensibles à une distance très-petite, comparable à la longueur d'ondulation; et, en représentant cet affaiblissement par une seconde caractéristique, le coefficient d'extinction, M. Cauchy semble avoir simplement traduit en principe ce que l'expérience nous montre, et partir de la base la plus rationnelle.

Ainsi, les formules qui expriment la réflexion et la réfraction de la lumière dans les corps transparents dépendent d'une seule constante, l'indice de réfraction, et pour les corps opaques de deux données, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction.

Pour déduire de l'observation les deux constantes qui représentent l'action d'un métal quelconque, il suffira 1° de déterminer l'angle (i_1) de la polarisation maxima : c'est la première donnée; 2° de chercher sous cette incidence le rapport $\left(\frac{I}{J}\right)$ des racines carrées des intensités réfléchies de la lumière polarisée dans le plan d'incidence et dans le plan perpendiculaire, et de calculer l'angle dont la tangente est égale à ce rapport; cet angle, que nous appellerons A est la deuxième donnée.

Voici maintenant les formules de M. Cauchy : J^2 et I^2 représentent les intensités de la lumière réfléchie, polarisée dans le plan d'incidence et dans le plan perpendiculaire, celle du rayon incident étant égale à l'unité :

$$(6) \qquad I^2 = \tan(\varphi - 45), \qquad J^2 = \tan(\chi - 45);$$

φ et χ sont données par les formules

$$(7) \qquad \begin{cases} \cot\varphi = \cos(2\varepsilon - u)\sin\left(2\,\text{arc tang}\,\dfrac{U}{\theta^2\cos i}\right), \\ \cot\chi = \cos u \sin\left(2\,\text{arc tang}\,\dfrac{\cos i}{U}\right); \end{cases}$$

i représente l'angle d'incidence; θ, ε sont deux constantes; U, u, des variables que l'on calcule en fonction de ι, θ et ε par les relations suivantes :

$$(8) \qquad \begin{cases} \cot(2u - \varepsilon) = \cot\varepsilon\cos\left(2\,\text{arc tang}\,\dfrac{\sin i}{\theta}\right), \\ \theta^2 \sin 2\varepsilon = U^2 \sin 2u. \end{cases}$$

Les constantes θ et ε se déterminent de la manière suivante : sous l'angle de polarisation maxima, les variables u, U prennent les valeurs particulières

$$u = 2A, \qquad U = \sin i_1 \tan i_1;$$

on remplace dans les formules (8) u et U par ces valeurs particulières, et l'on en tire ε et θ : ces quantités une fois

trouvées, les formules (8) donneront pour chaque incidence les valeurs de u et U; les relations (7), φ et χ; et les formules (6), I^2 et J^2.

En faisant l'application de ces formules, on reconnaît que $\frac{1}{\theta}$ est toujours une quantité assez petite pour qu'il soit permis de négliger dans les calculs $\frac{1}{\theta^2}$; nous nous sommes toujours contenté de ce degré d'approximation, après nous être assuré que les erreurs commises étaient plus faibles que celles de l'expérience.

Quelque soin que l'on apporte dans l'exécution des expériences, il me semble impossible d'obtenir entre la théorie et le calcul une concordance plus complète que dans nos tableaux. Les déterminations comportent, en effet, plusieurs causes d'erreurs, dont quelques-unes sont très-graves, auxquelles on ne peut se soustraire complétement, et que la moindre négligence rendrait énormes; et d'ailleurs, les formules théoriques se calculent au moyen de deux constantes que l'expérience nous donne, et qui sont nécessairement entachées des erreurs qui altèrent tous nos résultats: il est donc difficile d'aspirer à une vérification expérimentale plus complète que celle qui est manifestée par nos tableaux.

II. — *Mesure de la différence de phase.*

Nous avons à nous occuper maintenant de la seconde transformation que la réflexion métallique fait éprouver à la lumière; je veux parler du déplacement des nœuds de vibration.

Je me suis occupé de cette question dans un cas particulier, et mes expériences, présentées à l'Académie des Sciences, le 13 août 1846, prouvent, 1° que le rayon polarisé perpendiculairement au plan d'incidence, est toujours en retard sur le faisceau polarisé dans l'azimut de

o degré; 2° que la différence de phase est nulle sous l'incidence de o degré, qu'elle augmente progressivement jusqu'à l'incidence rasante ou de 90 degrés, pour laquelle elle devient égale à une demi-ondulation, et qu'elle prend sous l'angle de la polarisation maxima, la valeur $\frac{\lambda}{4}$.

Cette loi de la variation de phase résulte d'expériences faites sur des oxydes métalliques par un procédé qui n'est pas applicable aux métaux; mais comme ces oxydes et les métaux agissent sur la lumière d'une manière identique, d'après les expériences de M. Brewster, il est incontestable que la différence de phase produite par la réflexion métallique variera dans le même sens entre les limites des incidences; nous admettrons donc que, pour les métaux, la différence de phase entre les rayons réfléchis, polarisés dans les azimuts principaux, est nulle pour l'incidence normale, et qu'elle augmente progressivement en même temps que l'inclinaison du rayon sur la surface: cette généralisation d'un fait vérifié dans un cas particulier est d'ailleurs conforme aux résultats trouvés par M. de Sénarmont.

En partant de cette loi, je vais, par une méthode nouvelle, trouver la valeur de la différence de phase pour des incidences déterminées; cette méthode aura l'avantage de n'employer aucun intermédiaire destiné à modifier la phase, et sera, par cette raison, à l'abri des objections que soulèvent les procédés employés jusqu'à présent. Voici comment j'opère.

Lorsqu'on dirige sur un miroir métallique un faisceau polarisé dans un plan quelconque, on peut toujours le considérer comme formé de deux rayons de même phase, polarisés dans les azimuts de o degré et de 90 degrés, azimuts qui ne changeront pas par la réflexion. Si on les fait réfléchir de nouveau un nombre quelconque de fois sur des miroirs de la même substance parallèles aux premiers, l'angle et le plan d'incidence restant les mêmes, ils subi-

ront à chaque fois la même action de la part du métal, et après 2, 3, 4, .., m réflexions, ils auront des différences de phases égales à 2, 3, 4,..., m fois celle qu'une seule réflexion leur avait donnée : si donc nous pouvons obtenir les premières, il suffira de les diviser par le nombre de réflexions pour obtenir la seconde; cette détermination sera très-facile dans certains cas particuliers.

Nous savons, en effet, par les expériences de M. Brewster, qu'après avoir été réfléchi plusieurs fois par un métal, le rayon a acquis une polarisation généralement elliptique, mais qui devient rectiligne pour certaines valeurs particulières de l'angle d'incidence; ces valeurs diffèrent avec le nombre des réflexions, et l'expérience montre qu'il y en a une pour 2 réflexions, deux pour 3 réflexions, et, en général, un nombre égal au nombre de réflexions diminué d'une unité. M. Brewster paraît ne pas avoir remarqué cette relation entre le nombre des réflexions et celui des angles de polarisation rétablie; elle est une conséquence bien simple de la manière dont varie la différence de phase, et on pourra bientôt le reconnaître; pour le moment, contentons-nous de montrer le parti que l'on peut tirer de ce fait.

Pour que deux rayons polarisés à angle droit, dont les phases diffèrent, puissent, en se réunissant, constituer un faisceau polarisé, il faut que les différences entre leurs phases soient égales à

$$\frac{\lambda}{2}, \text{ ou } 2\,\frac{\lambda}{2}, \text{ ou } 3\,\frac{\lambda}{2}, \ \ldots .$$

Donc, si la polarisation est redevenue rectiligne, après un certain nombre de réflexions effectuées sous la même incidence sur un même métal, c'est que la différence de phase des deux rayons rectangulaires est devenue égale à un multiple d'une demi-ondulation, et toute la question se réduit à trouver ce multiple. Or cela est très-facile; nous

savons en effet, qu'après une seule réflexion, la différence de phase va en augmentant depuis l'incidence de o degré où elle est nulle, jusqu'à celle de 90 degrés; donc, pour l'angle le plus voisin de o degré qui rétablira la polarisation après m réflexions, la différence de phase sera le plus petit multiple $\frac{\lambda}{2}$; pour celui qui vient après, $\frac{2\lambda}{2}$; et ainsi de suite jusqu'au plus voisin de 90 degrés, où elle sera $(m-1)\frac{\lambda}{2}$. Alors on aura, pour une seule réflexion sous les mêmes angles, les valeurs suivantes de la différence de phase :

$$\frac{1}{m}\frac{\lambda}{2},\ \frac{2}{m}\frac{\lambda}{2},\ \frac{3}{m}\frac{\lambda}{2},\ldots,\ \frac{m-1}{m}\frac{\lambda}{2}.$$

Les différences de phases seront exprimées en fonction de $\frac{\lambda}{2}$ par une fraction $\frac{n}{m}$, n prenant toutes les valeurs entières depuis 1 jusqu'à $(m-1)$, m représentant le nombre de réflexions. Il résulte de là que, n et m variant, la même valeur de la fraction se reproduira souvent pour des nombres de réflexions différents : ainsi, après 2, 4, 6, 8 réflexions, on aura les valeurs $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{4}$, $\frac{3}{6}$, $\frac{4}{8}$ de la différence de phase, et par conséquent les angles trouvés de polarisation rétablie devront être sensiblement égaux. Nous obtiendrons ainsi des vérifications nombreuses.

On voit qu'il suffira de mesurer l'incidence de la polarisation rétablie; quant à la différence de phase, elle ne se mesure pas, elle est connue quand le rayon réfléchi est redevenu polarisé, et que l'on a compté le nombre de réflexions. Il faut d'ailleurs remarquer que l'azimut de polarisation du rayon incident est quelconque; les incidences observées ne changent pas quand il varie, et l'on placera comme on le voudra le prisme de Nichol polarisant. Si l'on songe qu'il est toujours difficile de mesurer

avec précision l'azimut du rayon incident, et que généralement, la moindre variation dans sa valeur change les résultats que l'on mesure, on attachera quelque importance à un procédé qui laisse cette donnée indéterminée, qui n'exige comme condition indispensable que le parallélisme des plaques, qui ne mesure qu'une seule chose, l'angle d'incidence de la polarisation rétablie. Cette simplicité pratique va nous conduire à des résultats d'une grande exactitude.

Pour obtenir les réflexions multiples, il suffira de placer deux miroirs de la substance que l'on veut observer, parallèlement vis-à-vis l'un de l'autre; on fera tomber la lumière sur l'un d'eux, elle se réfléchira sur le second, reviendra sur le premier, etc. Le nombre de réflexions observables ne dépendra évidemment que de la distance des plaques qui devra pouvoir varier à volonté. La disposition qui m'a paru la plus commode est la suivante : les deux miroirs sont fixés avec de la cire sur deux lames de laiton parallèles et verticales; la première est fixe, la deuxième est mise en mouvement au moyen d'une vis micrométrique qui la transporte parallèlement à elle-même. On s'assure du parallélisme des miroirs en les amenant au contact, et en voyant si toutes les arêtes coïncident bien exactement. Ce petit appareil est établi sur le centre du cercle divisé, dont je me suis déjà servi; il est placé de manière que la surface polie du miroir immobile passe par le centre du cercle. Après avoir été réfléchi plusieurs fois entre les deux miroirs, le rayon s'échappe dans l'air; mais alors sa direction prolongée ne passe plus par le centre du cercle et ne peut traverser le tuyau mobile dans le sens de son axe. Pour remédier à cet inconvénient, j'ai fait donner à ce tuyau un mouvement de rotation horizontal autour de son support; on peut alors, dans chaque cas, lui donner la direction du rayon définitivement réfléchi. Si les plaques sont suffisam-

ment écartées, on aperçoit les images provenant d'une ou de deux réflexions; et, quand on rapproche les miroirs, ces images disparaissent : on voit successivement celles qui proviennent de réflexions plus nombreuses, et l'on peut facilement en compter le nombre.

La polarisation n'est jamais parfaitement rétablie quand la lumière incidente est blanche. L'inégalité de l'action qu'un métal exerce sur les divers rayons simples du spectre rend les images colorées, et l'on ne peut observer que l'incidence pour laquelle l'image extraordinaire a le minimum d'éclat; mais on remarque que ce minimum correspond exactement à la teinte de passage entre le bleu foncé et le pourpre obscur. Je me suis contenté, dans les expériences sur le plaqué d'argent, d'observer cette teinte de passage, et de prendre, pour l'angle de polarisation rétablie, celui où cette teinte, dans l'image extraordinaire, est minima. L'expérience montre d'ailleurs qu'elle varie si rapidement de teinte avec la direction de la section principale de l'analyseur, et qu'elle subit, pour l'incidence cherchée, une si grande diminution d'intensité, que les déterminations ne perdent rien de leur netteté, même quand le nombre de réflexions est très-grand. J'ai d'ailleurs fait des observations avec un verre rouge sur des miroirs d'acier, de cuivre et de zinc : les résultats sont représentés dans les tableaux qui suivent; on remarquera que les différences de phases suivent exactement la loi de variation que nous avons déjà reconnue pour les oxydes, et qui a été énoncée précédemment.

Plaqué d'argent. — *Tableau des différences de phases :*

$i_1 = 71{,}40 \quad A = 36.$

$\frac{n}{m}$	INCIDENCES DE POSITION RÉTABLIE observées.	INCIDENCES DE POSITION RÉTABLIE moyennes.	DIFFÉRENCES DE PHASES observées.	DIFFÉRENCES DE PHASES calculées.	DIFFÉRENCES.
$\frac{5}{6}$	84°.30′	84°.30′	0,833	0,829	+ 0,004
$\frac{8}{10}$	83.50	83.50	0,800	0,809	— 0,009
$\frac{4}{5}$	83.50				
$\frac{5}{7}$	81.37	81.37	0,750	0,746	+ 0,004
$\frac{3}{4}$	81.30	81.20	0,714	0,736	— 0,022
$\frac{6}{8}$	81.10				
$\frac{7}{10}$	80.20	80.20	0,700	0,709	— 0,009
$\frac{2}{3}$	79.00	79. 2	0,666	0,674	— 0,008
$\frac{6}{9}$	79.00				
$\frac{4}{6}$	79.10				
$\frac{5}{8}$	77.38	77.38	0,626	0,637	— 0,011
$\frac{3}{5}$	77.00	76.42	0,600	0,614	— 0,014
$\frac{6}{10}$	76.25				
$\frac{4}{7}$	75.57	75.57	0,572	0,595	— 0,023
$\frac{5}{9}$	74.45	74.45	0,575	0,567	+ 0,008
$\frac{6}{11}$	74.05	74. 5	0,545	0,552	— 0,007
$\frac{1}{2}$	72.10	72.00	0,500	0,500	"
$\frac{2}{4}$	72.00				
$\frac{3}{6}$	71.25				
$\frac{4}{8}$	72.15				
$\frac{5}{10}$	72.15				
$\frac{6}{12}$	72.00				
$\frac{5}{11}$	70 30	70.30	0,454	0,476	— 0,022
$\frac{1}{9}$	69.15	69.15	0,444	0,451	— 0,007
$\frac{3}{7}$	69.00	69.00	0,429	0,447	— 0,018
$\frac{5}{12}$	67.25	67.25	0,416	0,423	— 0,007
$\frac{2}{5}$	66.38	66.29	0,400	0,402	— 0,002
$\frac{4}{10}$	66.20				
$\frac{3}{8}$	64.40	64.40	0,375	0,375	"

Plaqué d'argent. — *Tableau des différences de phases :*

$i_1 = 71{,}40 \quad A = 36.$ (Suite.)

$\frac{n}{m}$	INCIDENCES DE POSITION RÉTABLIE observées.	INCIDENCES DE POSITION RÉTABLIE moyennes.	DIFFÉRENCES DE PHASES observées.	DIFFÉRENCES DE PHASES calculées.	DIFFÉRENCES.
$\frac{4}{11}$	64°.00'	64°.00'	0,363	0,362	+ 0,001
$\frac{1}{3}$	63.00				
$\frac{2}{6}$	62.20	62.31	0,333	0,334	— 0,001
$\frac{3}{9}$	62.20				
$\frac{4}{12}$	62.25				
$\frac{3}{10}$	60.10	60.10	0,300	0,307	— 0,007
$\frac{2}{7}$	59.35	59.35	0,286	0,298	— 0,012
$\frac{3}{11}$	57.40	57.40	0,272	0,277	— 0,005
$\frac{1}{4}$	55.20				
$\frac{2}{8}$	55.45	55.26	0,250	0,250	"
$\frac{3}{12}$	55.15				
$\frac{2}{9}$	53.30	53.30	0,222	0,224	— 0,002
$\frac{1}{5}$	50.30	50.37	0,200	0,200	"
$\frac{2}{10}$	50.45				
$\frac{2}{11}$	48.00	48.00	0,181	0,177	+ 0,004
$\frac{1}{6}$	46.35	46.36	0,180	0,165	+ 0,015
$\frac{2}{12}$	46.38				
$\frac{1}{7}$	43.50	43.50	0,143	0,143	"
$\frac{1}{8}$	41.15	41.15	0,125	0,125	"
$\frac{1}{9}$	39.10	39.10	0,111	0,112	— 0,001
$\frac{1}{10}$	37.10	37,10	0,100	0,100	"
$\frac{1}{11}$	35.40	35.40	0,091	0,091	"
$\frac{1}{12}$	35.15	34.15	0,080	0,082	— 0,002

Acier, $i_1 = 76$, $\varepsilon = 57°,53$. — *Différences de phases.*

INCIDENCES de polarisation rétablie.	DIFFÉRENCES DE PHASES observées.	calculées.	DIFFÉRENCES.
84°.00′	0,800	0,796	+ 0,004
83.20	0,750	0,753	— 0,003
80 46	0,666	0,641	+ 0,025
79.00	0,600	0,596	+ 0,004
76.00	0,500	0,500	"
73.00	0,429	0,419	+ 0,010
71.50	0,400	0,392	+ 0,008
70.39	0,375	0,365	+ 0,010
68.16	0,333	0,320	+ 0,013
65.25	0,286	0,271	+ 0,015
63.38	0,250	0,250	"
61.39	0,222	0,226	— 0,004
58.37	0,200	0,194	+ 0,006
55.00	0,180	0,162	+ 0,018
51.00	0,143	0,133	+ 0,010
49.57	0,125	0,127	— 0,002
46.24	0,111	0,105	+ 0,006
45.27	0,100	0,100	"
41.53	0,091	0,083	+ 0,008
41.13	0,080	0,080	"
38.59	0,071	0,071	"

Non-seulement la théorie de M. Cauchy fait connaître les intensités de la lumière réfléchie ; elle démontre encore que deux rayons de même phase avant l'incidence, polarisés dans les azimuts de 0 et de 90 degrés, ont, après avoir subi l'action du métal, une différence de phase δ, variable avec l'incidence, et exprimée par la formule

$$\tang \delta = \tang 2\omega \sin u ; \qquad (9)$$

ω se calcule par l'équation de condition

$$\tang \omega = \frac{U \cos i}{\sin^2 i}.$$

C'est au moyen de cette formule que les nombres calculés des tableaux précédents ont été obtenus, et l'identité presque complète des résultats théoriques et expérimentaux ne peut laisser aucun doute sur l'exactitude des formules du savant géomètre. Pour mieux faire comprendre que la concordance est aussi complète que possible, nous remarquerons que, dans le tableau relatif à l'argent, partout où les fractions $\frac{n}{m}$ ont des valeurs égales, les incidences de polarisation rétablie qui leur correspondent diffèrent entre elles de quantités fort petites, souvent insignifiantes, et toujours inférieures à 30 minutes. Ces différences nous donnent, pour ainsi dire, la mesure des erreurs que l'on peut commettre dans la détermination des angles; et si j'ajoute que les nombres du tableau sont le résultat de trois séries d'expériences effectuées en variant chaque fois l'azimut du rayon incident, on sera convaincu que cette limite d'erreur sera rarement atteinte: d'un autre côté, une erreur de 30 minutes dans la détermination de l'angle en amène une de $\frac{1}{100}$ seulement dans la différence de phase; nous pouvons donc admettre $\frac{1}{100}$ comme limite probable de l'erreur dans la détermination de la différence de phase. Or, si l'on examine, dans les tableaux précédents, la colonne des différences, on trouve que, dans plus de cinquante observations, il n'y en a que trois qui donnent une différence de 0,08, onze atteignent le chiffre 0,01, et, parmi les autres, beaucoup sont identiques jusqu'aux millièmes: la différence entre le calcul et l'observation est donc limitée aux erreurs reconnues possibles dans l'expérience.

A l'époque où je faisais ces expériences, je ne connaissais

pas les formules de M. Cauchy; et, en présentant mes résultats à l'Académie des Sciences, j'avais cherché à les représenter par une formule empirique qui, quoique différant essentiellement de celle de M. Cauchy, donne des résultats numériques sensiblement identiques. Comme elle est très-simple, et qu'elle peut être employée utilement dans un calcul approximatif, je vais la rappeler.

On pose

$$\tan i_1 = n \quad \text{et} \quad \sin i = n \sin r;$$

puis on calcule la relation

$$\tan A' = \frac{\cos(i+r)}{\cos(i-r)}.$$

L'expression $(90^\circ - 2A')$ représente la différence de phase ou δ. Cette formule s'applique exactement à l'argent et à l'acier; elle représente également, avec une approximation très-satisfaisante, les expériences suivantes effectuées sur deux plaques de zinc, auxquelles on avait imprimé des polis différents dans les deux séries d'épreuves auxquelles elles ont été soumises, ce qui a changé numériquement tous les résultats sans altérer leur loi.

Première série. — Zinc, $i_1 = 77$.

INCIDENCES.	DIFFÉRENCES DE PHASES observées.	DIFFÉRENCES DE PHASES calculées.	DIFFÉRENCES.
87°. 5′	0,800	0,865	— 0,065
84.10	0,750	0,740	+ 0,010
82. 7	0,666	0,661	+ 0,005
80. 7	0,600	0,592	+ 0,008
77.00	0,500	0,500	″
72.34	0,400	0,397	+ 0,003
69.00	0,333	0,332	+ 0,001
66.00	0,286	0,288	— 0,002
62.45	0,250	0,246	+ 0,004
61.55	0,222	0,237	— 0,015
58.30	0,200	0,201	— 0,001
55. 9	0,180	0,172	+ 0,008
52.15	0,143	0,149	— 0,006
49.57	0,125	0,134	— 0,009
47.10	0,111	0,117	— 0,006

Seconde série. — Zinc, $i_1 = 79,13$.

INCIDENCES.	observées.	calculées.	DIFFÉRENCES.
87°.00′	0,833	0,829	+ 0,004
86.40	0,800	0,813	— 0,013
86.00	0,750	0,778	— 0,028
85.00	0,714	0,727	— 0,013
82.30	0,666	0,617	+ 0,049
81.40	0,572	0,584	— 0,012
82.20	0,600	0,611	— 0,011
82.15	0,626	0,608	+ 0,018
79.13	0,500	0,500	″
76.40	0,429	0,433	— 0,004
76.00	0,444	0,412	+ 0,032
75.00	0,400	0,390	+ 0,010
73. 5	0,375	0,349	+ 0,026
71.40	0,333	0,325	+ 0,008
69.35	0,286	0,288	— 0,002
69. 5	0,300	0,281	+ 0,009
66.48	0,250	0,250	″
66. 7	0,222	0,241	— 0,019
60.49	0,200	0,215	— 0,015
58.28	0,180	0,166	+ 0,014
56.15	0,143	0,149	— 0,006
52.40	0,125	0,128	— 0,003
51.15	0,111	0,117	— 0,006
48.47	0,100	0,104	— 0,004

III. — *Analyse de la lumière polarisée elliptiquement.*

Nous avons déjà fait remarquer que la lumière, en se réfléchissant sur un métal, ne pouvait éprouver que des changements dans les amplitudes, et des déplacements dans les nœuds de vibration ; les formules de M. Cauchy représentant avec une grande exactitude les lois de ces modifications, résument tous les principes de la réflexion métallique : il nous serait donc permis de laisser au calcul le soin de prévoir les phénomènes qui restent à étudier, s'ils n'étaient intéressants en eux-mêmes, et s'il n'était très-important de vérifier la théorie jusque dans ses conséquences. Dans ce but, nous commencerons par faire réfléchir une seule fois sur un métal un faisceau polarisé dans un plan quelconque.

On sait, par les expériences du docteur Brewster, que la lumière cesse d'être polarisée quand elle a subi l'action du métal; et, d'après la théorie, cette dépolarisation provient de ce que les vibrations des molécules éthérées s'effectuent suivant une ellipse. Nous allons chercher à vérifier expérimentalement cette conséquence.

Pour définir complétement un mouvement oscillatoire elliptique, ce qu'il y a de plus simple à faire, c'est de déterminer la direction des axes et le rapport de leurs longueurs ; nous pourrons toujours le faire par le calcul, mais nous le pourrons aussi par l'expérience. Pour le faire voir, nous allons démontrer :

1°. Que si l'on fait tomber un faisceau elliptique sur un prisme biréfringent dont la section principale est parallèle à l'un des axes de la trajectoire, il se décompose en deux rayons dont les phases diffèrent d'un quart d'ondulation, et dont l'un a la plus grande, l'autre la plus plus petite intensité possible ;

2°. Que si la section principale du prisme est inclinée de 45 degrés sur la direction des axes de l'ellipse, les intensités des deux images sont égales.

Soit $(90^{\circ} - a)$ l'azimut de polarisation du rayon incident; nous pourrons remplacer ce rayon par deux vibrations dirigées dans les azimuts principaux, et dont les amplitudes seront $\sin a$ et $\cos a$.

En se réfléchissant, ces vibrations éprouveront une modification dans leur phase et leur amplitude; et, en ne tenant compte que de la différence entre les phases, nous aurons, pour exprimer les coordonnées des molécules vibrantes après la réflexion, les équations suivantes :

$$x = \mathrm{I}\cos a \cos 2\pi \frac{t}{\mathrm{T}},$$ vibration dans le plan d'incidence,

$$y = \mathrm{J}\sin a \cos\left(2\pi \frac{t}{\mathrm{T}} + \delta\right),$$ vibrat. perpend. au plan d'incid.

Nous poserons, pour abréger,

$$\frac{\mathrm{I}\cos a}{\mathrm{J}\sin a} = \text{cotang}\,\alpha;$$

et il viendra, en négligeant un facteur constant,

$$(10)\qquad \begin{cases} x = \cos\alpha \cos 2\pi \dfrac{t}{\mathrm{T}}, \\ y = \sin\alpha \cos\left(2\pi \dfrac{t}{\mathrm{T}} + \delta\right). \end{cases}$$

L'élimination du temps entre ces deux équations fera connaître celle de la trajectoire; cette trajectoire est une ellipse

$$\frac{y^2}{\sin^2\alpha} + \frac{x^2}{\cos^2\alpha} - \frac{2\cos\delta}{\sin\alpha\cos\alpha}\,xy = \sin^2\delta.$$

Pour obtenir à la fois la direction et la longueur des axes de l'ellipse, nous n'avons qu'à remplacer les axes coordonnés par un autre système faisant un angle ω avec celui auquel est rapportée l'équation, et poser la condition pour que le coefficient de xy disparaisse; nous obtenons alors l'équation de l'ellipse

$$(\sin^2\alpha\sin^2\omega + \cos^2\alpha\cos^2\omega + 2\sin\alpha\cos\alpha\sin\omega\cos\omega\cos\delta)y^2$$
$$+ (\cos^2\alpha\sin^2\omega + \sin^2\alpha\cos^2\omega - 2\sin\alpha\cos\alpha\sin\omega\cos\omega\cos\delta)x^2$$
$$= \text{etc.},$$

et l'équation de condition

$$(11) \qquad \tan 2\omega = \tan 2\alpha \cos \delta.$$

Cette dernière nous donne la direction des deux axes à la fois ; et, en remplaçant ω par sa valeur dans les coefficients de y^2 et x^2, nous obtiendrions des nombres proportionnels, le premier à l'axe des x, le deuxième à l'axe des y.

Nous poserons

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} A^2 &= \sin^2\alpha \sin^2\omega + \cos^2\alpha \cos^2\omega \\ &\qquad + \frac{1}{2} \sin 2\alpha \sin 2\omega \cos \delta, \quad \text{axe des } x, \\ B^2 &= \sin^2\alpha \cos^2\omega + \cos^2\alpha \sin^2\omega \\ &\qquad - \frac{1}{2} \sin 2\alpha \sin 2\omega \cos \delta, \quad \text{axe des } y. \end{aligned} \right.$$

Dirigeons maintenant ce rayon polarisé elliptiquement, ou, ce qui revient au même, les deux vibrations rectangulaires (10) sur un prisme biréfringent faisant avec le plan d'incidence ox un angle ω ; nous aurons, en appelant x' la vibration dans le sens de la section principale, y' dans la direction perpendiculaire,

$$x' = y \sin \omega + x \cos \omega,$$
$$y' = y \cos \omega - x \sin \omega.$$

Ces deux vibrations pourront s'écrire

$$x' = A' \cos\left(2\pi \frac{t}{T} + \delta'\right),$$

$$y' = B' \cos\left(2\pi \frac{t}{T} + \delta''\right),$$

et l'on obtiendra A', B', δ', δ'', suivant la règle de Fresnel. Ces quantités seront

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} A'^2 &= \sin^2\alpha \sin^2\omega + \cos^2\alpha \cos^2\omega \\ &\quad + \frac{1}{2} \sin 2\alpha \sin 2\omega \cos \delta, \quad \text{vibration dans l'axe des } x, \\ B'^2 &= \sin^2\alpha \cos^2\omega + \cos^2\alpha \sin^2\omega \\ &\quad - \frac{1}{2} \sin 2\alpha \sin 2\omega \cos \delta, \quad \text{vibration dans l'axe des } y, \end{aligned} \right.$$

et

$$\tang \delta' = \frac{\sin\alpha \sin\omega \sin\delta}{\cos\alpha \cos\omega + \sin\alpha \sin\omega \cos\delta},$$

$$\tang \delta'' = \frac{\sin\alpha \cos\omega \sin\delta}{-\sin\omega \cos\alpha + \sin\alpha \cos\omega \cos\delta}.$$

Ces dernières formules servent à calculer la différence de phase des deux rayons; elles donnent

$$(14) \quad \tang(\delta' - \delta'') = \frac{\sin\delta \sin 2\alpha}{\sin 2\omega \cos 2\alpha - \sin 2\alpha \cos 2\omega \cos\delta}.$$

Si nous voulons chercher la direction pour laquelle les images sont maxima et minima, il faut différentier par rapport à ω les formules (13); elles donnent

$$-\cos 2\alpha \sin 2\omega + \sin 2\alpha \cos 2\omega \cos\delta,$$
$$\cos 2\alpha \sin 2\omega - \sin 2\alpha \cos 2\omega \cos\delta.$$

Ces deux différentielles étant égales, au signe près, on en conclut que l'une des images sera maxima quand l'autre sera minima, et réciproquement; et cela aura lieu pour la direction trouvée en égalant les différentielles à o : on obtient

$$\tang 2\omega = \tang 2\alpha \cos\delta,$$

relation identique à celle qui donne la direction des axes de l'ellipse. Donc :

1°. L'une des images sera maxima, l'autre minima, si l'on place la section principale du prisme analyseur dans la direction de l'un des axes de l'ellipse.

On remarquera encore que les formules (12) et (13) donnent, pour A^2 et A'^2 d'une part, pour B^2 et B'^2 de l'autre, des valeurs égales; donc :

2°. L'intensité de la vibration dans la direction des axes de l'ellipse est proportionnelle au carré de leurs longueurs; d'où il résulte que, si la section principale du prisme coïncide avec le plus grand axe de l'ellipse, la vibration dirigée suivant cet axe, c'est-à-dire que celle du rayon extraordinaire, sera maxima, le rayon ordinaire étant minima.

Si l'on remplace, dans la formule (14), l'angle ω par la valeur qui donne la direction des axes, on trouve

$$\tang(\delta' - \delta'') = \infty \quad \text{ou} \quad \delta' - \delta'' = 90^\circ;$$

c'est-à-dire que :

3°. Toute vibration elliptique peut se décomposer en deux rayons polarisés dans la direction des deux axes dont les intensités sont proportionnelles au carré des longueurs de ces axes, et dont les phases diffèrent d'un quart d'ondulation.

Enfin, si l'on cherche la condition à laquelle doit satisfaire l'angle ω pour que les intensités des deux images soient égales, il faut poser

$$A'^2 - B'^2 = 0;$$

ce qui donne

$$(15) \quad \begin{cases} \operatorname{cotang} 2\omega' = \tang 2\alpha \cos\delta = \tang 2\omega, \\ 2\omega' = 90^\circ \pm 2\omega, \\ \omega' = 45^\circ \pm \omega. \end{cases}$$

Ainsi :

4°. Les deux images sont égales pour une direction de la section principale inclinée de 45 degrés sur celle des axes de l'ellipse.

Ces résultats peuvent maintenant se traduire en expériences. En effet, pour obtenir la position des axes de l'ellipse, il suffira de rechercher la direction de la section principale, qui donne à l'une des images l'intensité la plus grande, et à l'autre l'éclat le plus faible ; et, si nous voulons obtenir le rapport des longueurs des axes, il faudra mesurer le rapport des intensités de ces images.

La première de ces questions étant la seule dont je me sois occupé, je vais expliquer comment on peut donner aux expériences une précision suffisante. Il est clair que, dans tous les cas où l'ellipse ne sera pas sensiblement une ligne droite, la différence entre le maximum et le minimum ne sera pas très-sensible, et, par suite, la direction des axes se trouvera difficilement. Mais nous pourrons remplacer

cette détermination par une autre, en nous rappelant que l'analyseur étant à 45 degrés de la direction des axes, les deux images sont égales : dès lors nous déterminerons cette dernière direction, et, en augmentant ou en diminuant de 45 degrés l'angle trouvé, nous aurons la position des deux axes.

Mais, pour obtenir des résultats certains, il est absolument nécessaire d'opérer sur une lumière rendue homogène par un verre rouge bien choisi; autrement les deux images auraient toujours des teintes différentes, et le procédé perdrait toute son exactitude. Remarquons d'ailleurs qu'il existe quatre directions inclinées de 45 degrés sur les axes, et que, pour chaque incidence, nous pourrons déterminer les azimuts de teintes égales ω, $90^\circ + \omega$, $280^\circ + \omega$, $270^\circ + \omega$. Une fois ces diréctions connues, on aura celles des axes en les augmentant ou diminuant de 45 degrés.

Dans les tableaux qui suivent, on a toujours indiqué l'azimut pour lequel l'image extraordinaire est minima, c'est celui du petit axe de l'ellipse; ce serait l'azimut du plan de polarisation, si l'ellipse dégénérait en ligne droite.

D'un autre côté, la direction des axes de l'ellipse est donnée théoriquement par la formule

$$\text{tang } 2\omega = \text{tang } 2\alpha \cos \delta,$$

en se rappelant l'équation de condition

$$\text{tang } \alpha = \frac{J}{I} \text{tang } a.$$

Ces deux formules permettront de calculer l'angle ω en fonction de a, δ, I et J, pour chaque incidence particulière, et l'on pourra comparer l'expérience au calcul.

J'ai fait trois séries d'observations sur le métal des miroirs, en polarisant la lumière dans les azimuts de $20^\circ 15'$, 46 degrés et $71^\circ 25'$; les observations répétées plusieurs fois ont toujours donné des nombres concordants entre eux, et les résultats moyens sont complétement d'accord avec la théorie, comme le montrent les tableaux suivants :

Métal des miroirs. — *Azimut du petit axe de l'ellipse d'oscillation d molécule d'éther, après la réflexion.*

INCIDENCES.	LUMIÈRE POLARISÉE dans l'azimut de 20° 15'.			LUMIÈRE POLARISÉE dans l'azimut de 46 degrés.			LUMIÈRE POLARISÉE dans l'azimut de 71° 2		
	Azimut du petit axe de l'ellipse		Différ.	Azimut du petit axe de l'ellipse		Différ.	Azimut du petit axe de l'ellipse		Di
	observé.	calculé.		observé.	calculé.		observé.	calculé.	
	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′	
86	+15.11	+15. 9	+0. 2	+39.24	+39.29	—0. 5	—20.26	—20.45	—0
84	+12. 8	+12.12	—0. 4	+36.13	+35.45	+0.28	—21. 0	—20. 0	
82	+ 9.32	+ 9. 6	+0.26	+32.31	+30.54	+0.37	—17 46	—18. 2	—0
80	+ 6.41	+ 5.54	+0.47	+24.49	+23.28	+1.21	—14. 5	—13.39	+0
78	+ 3.28	+ 2.51	+0.37	+14.54	+13.33	+1.21	— 8.46	— 7.34	+1
76	+ 0.12	+ 0 13	—0. 1	+ 1.39	+ 1.45	—0. 6	— 1.19	— 0.34	+0
74	— 1.57	— 2.14	—0.17	—10.49	—10.46	+0. 3	+ 5.44	+ 5.45	—0
72	— 4.12	— 4.28	—0.16	—19.54	—19. 5	+0.49	+ 9.59	+10.24	—0
70	— 6.27	— 6.12	+0.15	—26.14	—25. 8	+1. 6	+13.23	+13.56	—0
68	— 8.11	— 7.58	+0.13	—29.36	—28.57	+0.39	+15.39	+16.14	—0
66	— 9.23	— 9.19	+0. 4	—32. 6	—32.32	—0.26	+18. 3	+17.57	+0
64	—10.23	—10.40	—0.17	—34. 6	—33.49	+0.17	+18.55	+18 45	+0
62	—11.39	—11.46	—0. 7	—35.40	—35.23	+0.17	+19.24	+19.28	—0
60	—12.43	—12.42	+0. 1	—36.49	—36.47	+0. 2	+19.46	+19.54	—0
58	—13.30	— 13.32	—0. 2	—37.48	—38. 9	—0.21	+19.50	+20.10	—0
56	—14. 2	—14.27	—0.25	—38.53	—39. 2	—0. 9	+20.00	+20.15	—0
54	—14.48	—14.55	—0. 7	—39.31	—39.26	+0. 5	+20. 0	+20.25	—0
52	—15. 5	—15.31	—0.26	—39.49	—40. 7	—0.18	"	"	
50	—15.49	—16. 5	—0.16	—40.15	—40.44	—0 29	"	"	
48	—16.12	—16.30	—0.18	—40.45	—41.16	—0.31	"	"	
46	—16.35	—16.55	—0.20	—41. 4	—41.45	—0.41	"	"	
44	—17.21	—17.17	+0. 4	—41.30	—42.11	—0.41	"	"	
42	—17.45	—17.39	+0. 6	—42. 5	—42.35	—0.30	"	"	
40	—18. 2	—17.57	+0. 5	—42.36	—42.57	—0.21	"	"	
38	—18.28	—18.14	+0. 9	—42.52	—43.17	—0.25	"	"	
36	—18.42	—18.28	+0.14	—43.13	—43.36	—0 23	"	"	
34	—18.57	—18.42	+0.15	—43.33	—43.53	—0.20	"	"	
32	—19 14	—18.54	+0.20	—43.55	—44 9	—0.14	"	"	
30	—19.46	—19. 1	+0 45	—44.21	—44.23	—0. 2	"	"	

Non-seulement la direction des axes de l'ellipse est intéressante à connaître en ce qu'elle nous fournit une vérification des formules théoriques, mais la seule détermination de cette inconnue va nous donner le rapport des intensités $\frac{J^2}{I^2}$ des rayons réfléchis dans les azimuts principaux.

Rappelons-nous que l'azimut de la section principale, pour lequel les deux images sont égales, est donné par la formule

$$(16) \qquad \text{tang}\, 2\omega' = -\frac{\text{cotang}\, 2\alpha}{\cos\delta}.$$

En développant cotang 2α et remplaçant α par sa valeur, on obtient

$$(17) \qquad 2\,\text{cotang}\,\delta\,\text{tang}\,2\omega' = \frac{1}{\frac{I}{J}\,\text{cotang}\,a} - \frac{I}{J}\,\text{cotang}\,a.$$

Cette formule contient deux inconnues, δ et $\frac{I}{J}$, que l'expérience ne nous donne pas, et, si nous voulions l'employer à déterminer l'une des inconnues, il faudrait connaître ou éliminer l'autre; mais nous pouvons, en variant quelque peu l'expérience, ramener cette équation à une forme beaucoup plus simple et indépendante de l'inconnue δ.

Remarquons, en effet, que des deux angles a et ω', il en est un qui est arbitraire. Jusqu'à présent nous polarisions la lumière dans un azimut $(90^\circ - a)$ que nous pouvions choisir à volonté; nous faisions tourner le prisme biréfringent jusqu'à rendre égales les deux images, et nous mesurions l'azimut ω'. Nous pouvons maintenant faire le contraire, c'est-à-dire placer d'abord le prisme biréfringent dans un azimut ω' constant pour toutes les expériences, mais quelconque; faire tourner le prisme de Nichol polarisant, et mesurer à chaque incidence l'azimut de polarisation $(90^\circ - a)$, pour lequel les deux images sont égales. Parmi

toutes les valeurs que je pourrais donner à ω', je pose $\omega' = 0$, c'est-à-dire que je place la section principale du prisme biréfringent dans le plan d'incidence. La formule devient alors

$$0 = \frac{I}{J} \operatorname{cotang} a - \frac{1}{\frac{I}{J} \operatorname{cotang} a},$$

ou

$$\frac{J}{I} = \operatorname{tang} (90° - a).$$

La différence de phase est alors éliminée, et l'on arrive à ce résultat d'une simplicité remarquable :

Le rapport des racines carrées des intensités des rayons réfléchis polarisés dans le plan d'incidence et le plan perpendiculaire, est égal à la tangente de l'azimut de polarisation du rayon incident pour lequel les deux images sont égales.

Cette méthode ne le cède en exactitude à aucune de celles que nous avons déjà décrites ; elle n'emploie, en effet, aucun corps intermédiaire, n'exige qu'une seule réflexion ; elle permet l'emploi d'une lumière simple, ce qui nous met à l'abri des erreurs provenant de l'inégale réfrangibilité des rayons qui constituent la lumière blanche ; enfin, elle détermine l'angle cherché a, non pas en mesurant l'azimut de polarisation d'un rayon, ce qui est toujours peu sûr, mais l'azimut pour lequel deux teintes sont égales, ce qui est infiniment plus exact et plus sensible.

Première série. — Zinc, $i_1 = 77$.

INCIDENCES.	DIFFÉRENCES DE PHASES observées.	DIFFÉRENCES DE PHASES calculées.	DIFFÉRENCES.
87°. 5′	0,800	0,865	− 0,065
84.10	0,750	0,740	+ 0,010
82. 7	0,666	0,661	+ 0,005
80. 7	0,600	0,592	+ 0,008
77.00	0,500	0,500	″
72.34	0,400	0,397	+ 0,003
69.00	0,333	0,332	+ 0,001
66.00	0,286	0,288	− 0,002
62.45	0,250	0,246	+ 0,004
61.55	0,222	0,237	− 0,015
58.30	0,200	0,201	− 0,001
55. 9	0,180	0,172	+ 0,008
52.15	0,143	0,149	− 0,006
49.57	0,125	0,134	− 0,009
47.10	0,111	0,117	− 0,006

Seconde série. — Zinc, $i_1 = 79,13$.

INCIDENCES.	DIFFÉRENCES DE PHASES observées.	DIFFÉRENCES DE PHASES calculées.	DIFFÉRENCES.
87°.00′	0,833	0,829	+ 0,004
86.40	0,800	0,813	− 0,013
86.00	0,750	0,778	− 0,028
85.00	0,714	0,727	− 0,013
82.30	0,666	0,617	+ 0,049
81.40	0,572	0,584	− 0,012
82.20	0,600	0,611	− 0,011
82.15	0,626	0,608	+ 0,018
79.13	0,500	0,500	″
76.40	0,429	0,433	− 0,004
76.00	0,444	0,412	+ 0,032
75.00	0,400	0,390	+ 0,010
73. 5	0,375	0,349	+ 0,026
71.40	0,333	0,325	+ 0,008
69.35	0,286	0,288	− 0,002
69. 5	0,300	0,281	+ 0,009
66.48	0,250	0,250	″
66. 7	0,222	0,241	− 0,019
60.49	0,200	0,215	− 0,015
58.28	0,180	0,166	+ 0,014
56.15	0,143	0,149	− 0,006
52.40	0,125	0,128	− 0,003
51.15	0,111	0,117	− 0,006
48.47	0,100	0,104	− 0,004

III. — *Analyse de la lumière polarisée elliptiquement.*

Nous avons déjà fait remarquer que la lumière, en se réfléchissant sur un métal, ne pouvait éprouver que des changements dans les amplitudes, et des déplacements dans les nœuds de vibration ; les formules de M. Cauchy représentant avec une grande exactitude les lois de ces modifications, résument tous les principes de la réflexion métallique : il nous serait donc permis de laisser au calcul le soin de prévoir les phénomènes qui restent à étudier, s'ils n'étaient intéressants en eux-mêmes, et s'il n'était très-important de vérifier la théorie jusque dans ses conséquences. Dans ce but, nous commencerons par faire réfléchir une seule fois sur un métal un faisceau polarisé dans un plan quelconque.

On sait, par les expériences du docteur Brewster, que la lumière cesse d'être polarisée quand elle a subi l'action du métal; et, d'après la théorie, cette dépolarisation provient de ce que les vibrations des molécules éthérées s'effectuent suivant une ellipse. Nous allons chercher à vérifier expérimentalement cette conséquence.

Pour définir complétement un mouvement oscillatoire elliptique, ce qu'il y a de plus simple à faire, c'est de déterminer la direction des axes et le rapport de leurs longueurs ; nous pourrons toujours le faire par le calcul, mais nous le pourrons aussi par l'expérience. Pour le faire voir, nous allons démontrer :

1°. Que si l'on fait tomber un faisceau elliptique sur un prisme biréfringent dont la section principale est parallèle à l'un des axes de la trajectoire, il se décompose en deux rayons dont les phases diffèrent d'un quart d'ondulation, et dont l'un a la plus grande, l'autre la plus plus petite intensité possible ;

2°. Que si la section principale du prisme est inclinée de 45 degrés sur la direction des axes de l'ellipse, les intensités des deux images sont égales.

Métal des miroirs. — *Rapport des racines carrées des intensités de la lumière réfléchie,* $\left(\frac{J}{I}\right)$.

INCIDENCES.	ANGLES OBSERVÉS $90-a$.	RAPPORT $\left(\frac{J}{I}\right)$ observé	RAPPORT $\left(\frac{J}{I}\right)$ calculé.	DIFFÉRENCES.
86°	50°.20′	1,206	1,230	− 0,024
84	52.37	1,357	1,327	+ 0,030
82	54.43	1,413	1,419	− 0,006
80	55.41	1,465	1,476	− 0,011
78	56. 1	1,483	1,507	− 0,024
76	56.40	1,520	1,515	+ 0,005
74	56.15	1,497	1,502	− 0,005
72	55.37	1,461	1,463	− 0,002
70	55.23	1,448	1,451	− 0,003
68	54.50	1,419	1,421	− 0,002
66	54.22	1,395	1,402	− 0,007
64	53.45	1,364	1,357	+ 0,007
62	53.22	1,344	1,329	+ 0,015
60	52.24	1,298	1,301	− 0,003
58	52.00	1,280	1,275	+ 0,005
56	51.36	1,261	1,236	+ 0,025
54	50.45	1,224	1,228	− 0,004
52	50.20	1,206	1,206	"
50	49.52	1,186	1,187	− 0,001
48	49.29	1,170	1,169	+ 0,001
46	49. 5	1,154	1,152	+ 0,002
44	48.48	1,142	1,150	− 0,008
42	48.20	1,123	1,123	"
40	48.10	1,117	1,110	+ 0,007
38	47.35	1,094	1,097	− 0,003
36	47.22	1,088	1,086	+ 0,002
34	47. 6	1,076	1,076	"
32	47.00	1,072	1,066	+ 0,006
30	46.48	1,065	1,058	+ 0,007

Je terminerai ce chapitre par quelques remarques sur le travail publié par M. de Sénarmont (*Annales de Chimie et de Physique,* 2ᵉ série, tome LXXIII, page 337.)

Ce physicien fait réfléchir sur le métal un rayon polarisé dans un azimut quelconque ; il le reçoit ensuite sur une lame de mica d'une épaisseur telle, que les deux rayons principaux acquièrent en la traversant une différence de marche égale à un quart d'ondulation, et il place la section principale de cette lame dans une direction ω qui rétablisse la polarisation rectiligne. Il est clair dès lors que l'expérience revient à ceci :

Le rayon, elliptiquement polarisé par le métal, se décompose en deux faisceaux polarisés dans des plans parallèle et perpendiculaire à la section principale de la lame mince : le calcul des intensités et des phases de ces rayons a déjà été effectué précédemment ; leur différence de marche est exprimée par la formule

$$(14) \qquad \operatorname{tang}(\delta' - \delta'') = \frac{\sin\delta \sin 2\alpha}{\sin 2\omega \cos 2\alpha - \sin 2\alpha \cos 2\omega \cos\delta}.$$

En traversant la lame mince, ces deux rayons acquièrent, par suite de l'épaisseur traversée, une nouvelle différence de phase égale à un quart d'ondulation, ou à 90 degrés, qui s'ajoute à la première ou s'en retranche. Or, pour que la polarisation soit rétablie, il faut que la somme obtenue soit nulle ou égale à 180 degrés, ce qui ne peut avoir lieu que si $(\delta' - \delta'')$ est lui-même égal à $\pm$ 90 degrés ; cette détermination revient donc à la recherche d'une direction pour laquelle les deux rayons rectangulaires dans lesquels l'ellipse se décompose, ont une différence de marche égale à un quart d'ondulation : cette direction est celle de l'un des axes de l'ellipse ; elle s'obtient en posant

$$\operatorname{tang}(\delta' - \delta'') = \infty, \quad \text{d'où} \quad \operatorname{tang} 2\omega = \operatorname{tang} 2\alpha \cos\delta.$$

Pour avoir les intensités des rayons rectangulaires, dans la direction que nous venons de trouver, il suffira de calculer A'^2 et B'^2 dans les formules (13), en remplaçant ω

par sa valeur, et ces intensités sont proportionnelles aux longueurs des axes.

Dans les expériences de M. de Sénarmont, la différence de phase étant devenue nulle, et la polarisation étant rétablie par la superposition des deux rayons rectangulaires dont les intensités sont A'^2 et B'^2, l'azimut de la polarisation rétablie est donné par la formule

$$\tang \beta = \frac{A'}{B'}.$$

Ainsi les expériences de M. de Sénarmont mesurent deux azimuts :

1°. L'azimut de la section principale de la lame de mica, c'est la direction de l'un des axes de l'ellipse;

2°. L'azimut de la polarisation rétablie, et la tangente de cet angle exprime le rapport des longueurs des axes de l'ellipse d'oscillation.

J'ai pensé qu'il était utile de faire ressortir la signification théorique de ces deux déterminations, qui définissent complétement le mouvement elliptique des molécules éthérées après la réflexion métallique. Il eût été plus intéressant encore de comparer la théorie aux expériences ; malheureusement celles-ci ne paraissent pas suffisamment exactes; des difficultés pratiques, que M. de Sénarmont a lui-même reconnues, altérant les observations et les rendant même souvent impossibles.

IV. — *Phénomènes présentés par les réflexions multiples.*

Quoique j'aie déjà parlé des réflexions multiples en m'occupant des différences de phases, il reste cependant à montrer que toutes les circonstances de ces expériences sont facilement prévues et calculées ; c'est ce que je vais faire en commençant par le cas où les surfaces réfléchissantes sont parallèles.

On se rappelle que plusieurs réflexions en nombre pair

ou impair peuvent, sous des incidences déterminées, rétablir la polarisation plane; on se souvient également que, si le rayon incident est polarisé dans un azimut déterminé à la gauche du plan d'incidence par exemple, le rayon réfléchi redevient polarisé quelquefois à droite, quelquefois à gauche de ce plan; on sait enfin que l'azimut du rayon rétabli est toujours plus petit que celui du rayon incident. Il y a, comme on le voit, trois points à examiner dans ce phénomène; ce sont :

1°. L'incidence pour laquelle la polarisation est rétablie;

2°. Le sens de l'azimut du rayon rétabli;

3°. La valeur absolue de cet azimut.

Nous les passerons successivement en revue.

1°. On pourra toujours calculer les angles pour lesquels, après une seule réflexion, les différences de phases sont

$$0, \quad \frac{\pi}{m}, \quad \frac{2\pi}{m}, \quad \frac{3\pi}{m}, \ldots, \quad \frac{(m-1)\pi}{m}, \quad \frac{m\pi}{m}.$$

En effet, les formules des différences de phases étant

$$\operatorname{tang} \delta = \operatorname{tang} 2\omega \sin u, \quad \operatorname{tang} \omega = \frac{U \cos i}{\sin^2 i},$$

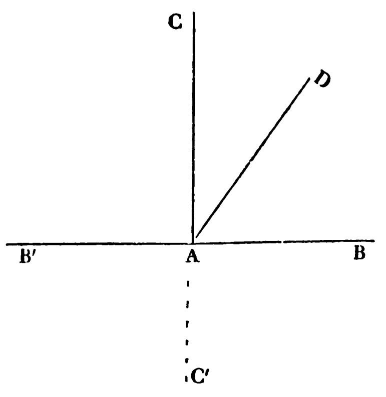
on remplacera successivement δ par les $(m+1)$ valeurs précédentes dans ces équations, et elles feront connaître $(m+1)$ valeurs de i dont la première sera 0 degré, la dernière 90 degrés, pour lesquelles la différence de phase sera égale aux quantités précédentes. En faisant réfléchir la lumière m fois sous les incidences, les différences de phases seront multipliées par m, et deviendront

$$0, \quad \pi, \quad 2\pi, \quad 3\pi, \ldots, \quad m\pi.$$

Il y aura donc $(m+1)$ incidences en y comprenant 0 degré et 90 degrés, ou $(m-1)$ entre ces limites, pour lesquelles la polarisation sera rétablie, et que nous pourrons calculer au moyen des formules théoriques. Observons encore qu'il

ne peut y en avoir davantage; car, pour que la polarisation redevienne plane, il faut et il suffit que la différence de phase soit égale à un multiple de π; comme elle varie de o à π entre les incidences limites pour une seule réflexion, elle sera comprise entre o et $m\pi$ après m réflexions, et l'on ne pourra trouver entre ces nombres que $(m - 1)$ multiples de π. Il n'y aura donc que $(m-1)$ angles de polarisation rétablie entre o degré et 90 degrés. Ces conséquences théoriques vérifient exactement les faits, le premier point est donc complétement traité.

2°. Il ne sera pas difficile de prévoir le sens des azimuts de polarisation.



Supposons que la vibration du rayon incident s'effectue suivant AD, elle se décomposera en deux vibrations dirigées dans les deux plans principaux AB, AC; après m réflexions, quand la polarisation sera rétablie, les phases des deux composantes différeront d'un multiple de demi-ondulation: si ce multiple est pair, la différence est d'un nombre entier d'ondulations; les vibrations sont dans le même cas que si elle était nulle, elles sont concordantes comme avant la réflexion, et leur résultante sera dans l'angle CAB: dans ce cas, le rayon restauré sera polarisé du même côté du plan d'incidence que le rayon incident.

Si le multiple est impair, les vibrations composantes ont

une différence de marche définitive d'une demi-ondulation; elles sont discordantes et la vibration restaurée se fera dans l'angle B′A′C′ ou CAB′. Le sens de sa polarisation aura donc changé.

Ainsi, pour des angles qui, après m réflexions, donneront entre les rayons principaux des différences de marche égales à

$$0, \quad \frac{2\lambda}{2}, \quad \frac{4\lambda}{2}, \quad \frac{6\lambda}{2}, \ldots,$$

le rayon restauré sera polarisé à droite du plan d'incidence, si le rayon incident l'était à droite. Mais si les différences sont

$$\frac{\lambda}{2}, \quad \frac{3\lambda}{2}, \quad \frac{5\lambda}{2}, \ldots,$$

le plan de polarisation rétablie sera à la gauche du plan d'incidence.

Par conséquent, pour l'angle le plus voisin de o, la polarisation sera rétablie à gauche; pour celui qui vient après, à droite; et ainsi de suite alternativement jusqu'au dernier.

Il est bon de remarquer que ces deux données, l'angle qui rétablit la polarisation et le sens de l'azimut du rayon restauré, ne dépendent absolument que de la différence de phase des rayons polarisés dans les plans principaux. Nous verrons bientôt que l'azimut du rayon restauré ne dépend que de leur intensité.

3°. Le rayon incident étant toujours polarisé dans l'azimut $(90 - a)$, il se décompose en deux autres, dont les amplitudes sont $\cos a$ et $\sin a$; après une première réflexion, elles sont devenues

$I \cos a$, vibration dans le plan d'incidence,
$J \sin a$, vibration perpendiculaire.

Une deuxième réflexion leur fera subir des changements proportionnels; elles deviendront

$$I^2 \cos a, \qquad J^2 \sin a.$$

Elles seront enfin, après m réflexions,

$$I^m \cos a, \quad J^m \sin a.$$

Et si la polarisation est rétablie sous une certaine incidence, la cotangente de l'azimut de vibration, ou, ce qui revient au même, la tangente de l'azimut de polarisation rétablie, sera exprimée par le rapport de la vibration dans le plan d'incidence à la vibration perpendiculaire; et l'on aura

$$\operatorname{cotang} x = \frac{I^m \cos a}{J^m \sin a} = \left(\frac{I}{J}\right)^m \operatorname{cotang} a.$$

Ainsi, pour obtenir, après m réflexions, la tangente de la polarisation rétablie sous un angle donné, il faudra calculer, pour cette incidence, le rapport $\frac{I}{J}$, élever ce rapport à la puissance m, et le multiplier par la tangente de l'azimut du rayon incident.

Revenons sur une remarque que nous avons déjà faite: l'incidence de la polarisation rétablie ne dépend que de la différence de phase; l'azimut, que du rapport des intensités. On ne peut trop attacher d'importance à ce phénomène de la polarisation rétablie qui est le résultat de deux modifications de la lumière : un changement de phase et une modification des amplitudes, dans lequel on a deux choses à mesurer, une incidence et un azimut, lesquels sont des fonctions séparées de la différence de phase et du rapport des intensités des rayons principaux; de sorte que l'observation des incidences nous a servi pour déterminer les phases, et que celle des azimuts pourrait conduire, si nous n'avions d'autres moyens, à la recherche du rapport des intensités. Ce phénomène suffirait donc pour trouver tous les éléments de la réflexion métallique.

Les expériences de M. Brewster vérifient les conséquences de la théorie pour le cas particulier où l'incidence est celle de la polarisation maxima; je renverrai, à ce sujet, au Mémoire de M. de Sénarmont. J'ai cru devoir faire

de nouvelles expériences sur un métal dont il n'a pas encore été question, le cuivre, déterminer à la fois les incidences et les azimuts de polarisation rétablie pour tous les nombres de réflexions possibles, et calculer théoriquement les résultats. Quoique l'on pût être sûr d'avance de trouver d'accord l'expérience et le calcul, cette dernière vérification n'était pas inutile.

Cuivre. — *Angles et azimuts de polarisation rétablie par des réflexions multiples.*

(L'azimut du rayon incident est de 45 degrés.)

NOMBRE de réflexions.	ANGLE DE POLARISAT. rétablie, observé.	ANGLE DE POLARISAT. rétablie, calculé.	DIFFÉRENCES.	AZIMUT DE POLARISATION rétablie, observé.	AZIMUT DE POLARISATION rétablie, calculé.	DIFFÉRENCES.
	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′
6	83.33	84.14	− 0.41	− 29.40	− 29.57	− 0.17
4	81. 0	80.52	+ 0. 8	− 30. 3	− 31.36	− 1.33
6	77.40	77.33	+ 0. 7	+ 22.35	+ 22. 6	+ 0.29
3	78. 0		+ 0.27	+ 32.20	+ 32.30	− 0.10
10	74.25	74.42	− 0.17	+ 11. 5	+ 12. 1	− 0.56
2	70. 9		+ 0. 9	− 34. 0	− 33.15	+ 0.45
4	70.54		+ 0.54	+ 22.30	+ 23.16	− 0.46
6	70. 0	70. 0	"	− 16. 0	− 15.45	+ 0.15
8	69.40		− 0.20	+ 11.35	+ 10.28	+ 1. 7
10	70. 0		"	− 6.35	− 7. 0	− 0.25
10	64.40	64.28	+ 0.12	+ 13.30	+ 13.42	− 0.12
6	60.10	60. 5	+ 0. 5	+ 24.45	+ 25. 3	− 0,18
3	60.40		+ 0.35	− 33.15	− 34.21	− 1. 6
10	57.40	57.37	+ 0. 3	− 16. 0	− 16.57	− 0.57
4	55. 5	55.24	− 0.19	− 31.30	− 32.54	− 1.24
8	55.18		− 0. 6	+ 22.35	+ 22,42	− 0. 7
10	49.40	48.40	+ 1. 0	+ 23.30	+ 23.29	+ 0. 1
6	45. 0	44.56	+ 0. 4	− 34. 0	− 33,13	+ 0.47
8	42.10	43.39	− 1.29	− 30.15	− 30.27	− 0,12

Les dernières expériences que nous ayons à examiner sont celles dans lesquelles les deux plans d'incidence font entre eux un angle déterminé ω. M. Brewster faisait réfléchir la lumière sur la première surface, sous un angle déterminé et constant, puis cherchait par l'expérience l'incidence sous laquelle il fallait faire réfléchir la lumière sur la deuxième lame pour que la polarisation fût rétablie: ce sont ces expériences que M. Brewster a représentées par un procédé empirique, très-ingénieux sans doute, mais dépourvu de toute signification (les compléments des angles d'incidence sur la deuxième surface étaient égalés aux rayons vecteurs d'une ellipse); il ne sera pas inutile de montrer que, dans ce dernier cas encore, la théorie est parfaitement d'accord avec les faits.

Le calcul effectué, pages 322 et suivantes, s'applique ici sans qu'il faille rien y changer. Un rayon incident polarisé dans l'azimut ($90^\circ - a$) se réfléchit sur la première plaque métallique sous une incidence déterminée; il donne, après la réflexion, deux faisceaux polarisés dans les azimuts principaux, représentés par les formules

$$x = \cos\alpha \cos 2\pi \frac{t}{T},$$

$$y = \sin\alpha \cos\left(2\pi \frac{t}{T} + \delta\right).$$

Ces deux faisceaux tombent sur la deuxième surface dont le plan d'incidence fait un angle ω avec le premier; ils donnent naissance à deux autres, polarisés dans les plans principaux de la nouvelle plaque, et dont les vibrations sont représentées par

$$x' = A' \cos\left(2\pi \frac{t}{T} + \delta'\right),$$

$$y' = B' \cos\left(2\pi \frac{t}{T} + \delta''\right),$$

et la différence de phase de ces rayons sera exprimée avant

la réflexion sur la deuxième lame par la formule

$$(14)\quad \text{tang}(\delta' - \delta'') = \frac{\sin\delta \sin 2\alpha}{\sin 2\omega \cos 2\alpha - \sin 2\alpha \cos 2\omega \cos\delta}.$$

Nous avons ainsi décomposé le rayon qui a été réfléchi, une première fois, en deux faisceaux polarisés dans les plans principaux de la deuxième surface réfléchissante; ils ont, avant la réflexion, une différence de marche $(\delta' - \delta'')$, et, par l'acte de la deuxième réflexion, ils acquièrent une nouvelle différence de phase δ''', qui s'ajoute à la première et donne une somme $\delta' - \delta'' + \delta'''$. Pour que le rayon soit alors rectilignement polarisé, il faut et il suffit que $\delta' - \delta'' + \delta''' = \pi$, ce qui donne $\delta''' = \pi - (\delta' - \delta'')$. On calculera, par les formules (9), quel est l'angle d'incidence sur la deuxième surface qui pourra produire cette différence de phase, et il restera à comparer l'expérience au calcul.

Cette comparaison a été faite pour deux tableaux extraits du Mémoire de M. Brewster, pages 304 et suiv. (*Transactions philosophiques,* année 1830). Dans le premier, relatif à l'argent, l'incidence sur la première surface est de 80 degrés. Les angles des deux plans d'incidence sont écrits dans la première colonne, et l'on a placé dans les suivantes les compléments des incidences qui rétablissent la polarisation plane. On trouvera, entre le calcul et l'observation, des différences peu sensibles, si l'on fait attention à la difficulté que l'on doit éprouver pour mesurer exactement les azimuts et les incidences, dans des expériences aussi compliquées.

Expériences de M. Brewster sur l'argent.

Incidence de 80 degrés sur la première surface.

ANGLE des deux plans d'incidence.	DIFFÉRENCES de phase des rayons principaux à la deuxième incidence.	COMPLÉMENT DES INCIDENCES qui rétablissent, par une deuxième réflexion, la polarisation rectiligne, observé.	calculé.	DIFFÉRENCES.
° ′	° ′	° ′	° ′	° ′
+ 90 00	54.19	10.00	9.24	+ 0.36
78.45	57.51	10.00	9.53	+ 0 7
67.30	66.26	11.32	11.37	− 0.05
56.15	79.56	14.20	14.33	− 0.13
45.00	96. 7	18.20	18.37	− 0.17
33.45	110.40	21 13	23.1	− 1.48
22.30	120.30	25.20	26.32	− 1.12
11.15	125.25	26.55	28 29	− 1.34
0,00	125 41	28. 2	28.37	− 0.35
− 11.15	122.90	24.40	26.30	− 1.50
− 22 30	113.34	21 00	23.59	− 2.59
33.45	100. 4	16 40	19 44	− 3. 4
45.00	83.53	14.35	15.28	− 0.53
56.15	69.19	11.10	12.12	− 1. 2
67.30	59.30	10.00	11.13	− 1.13
78.45	54.35	10.00	9.15	+ 0.45
90.00	54.19	10 00	9.24	+ 0.36

Expériences de M. Brewster, sur l'argent.

Incidence de 68 degrés sur la première surface.

° ′	° ′	° ′	° ′	° ′
+ 0.00	71.38	13.00	12.42	+ 0 18
+ 11.15	74.54	14.00	13.24	+ 0.36
+ 22.30	80.31	15.15	14.41	+ 0.34
+ 33 45	87.53	16 00	15.58	+ 0.02
+ 45.00	95.28	17.00	18.27	− 1.27
+ 56 15	102.22	19 00	20.25	− 1 25
+ 67 30	106.49	20.00	21.42	− 1.42
+ 78 45	108.57	20.00	22.00	− 2 00
+ 90.00	108 20	20.00	22.15	− 2.15
− 78.45	107.33	18.00	21.14	− 3.14
− 67.30	105.60	16.30	19.30	− 3.00
− 56.15	99 28	15.30	17.32	− 2. 2
− 45.00	92.60	14.30	15.38	− 1. 8
− 33 45	84.31	14.00	14.00	″
− 22.30	77.37	13.30	13. 2	+ 0.28
− 11.15	73.10	13.00	12.37	+ 0.23
− 0,00	71. 3	13.00	12.42	+ 0.18

Je me suis proposé, dans ce travail, non-seulement de faire connaître les expériences qui me sont personnelles, mais encore de récapituler celles que l'on doit aux physiciens qui m'ont précédé dans ces recherches, et de montrer que, grâce aux théories mathématiques de M. Cauchy, la question de la réflexion métallique est aujourd'hui complétement résolue. Il reste encore de nombreuses recherches expérimentales à faire, et, si elles sont plus faciles, elles ne sont pas moins importantes. Il faudra chercher, pour chaque métal, les valeurs des constantes, et savoir comment elles varient avec les circonstances qui modifient le poli, la densité et l'état moléculaire du corps; il faudra encore employer les diverses couleurs simples du spectre, et rechercher les lois de l'inégalité d'action que les métaux leur font subir.

Conclusions.

Le travail que je présente a pour but de déterminer :

1°. L'intensité de la lumière réfléchie sur les métaux polis, quand le rayon incident est polarisé dans les azimuts de 0 degré ou de 90 degrés;

2°. Le rapport de ces intensités, par un procédé différent;

3°. La différence de phase de ces rayons, après la réflexion;

4°. De montrer que les résultats des expériences sont parfaitement représentés par les formules mathématiques de M. Cauchy;

5°. De chercher, après une réflexion sur un miroir métallique, la direction des axes de l'ellipse suivant laquelle oscillent les molécules d'éther, quand le rayon incident a été polarisé dans un azimut quelconque;

6°. De déterminer, par le calcul et l'expérience, les incidences pour lesquelles la polarisation est redevenue rectiligne après un certain nombre de réflexions sur des lames parallèles;

7°. De trouver les azimuts de polarisation rétablie sous toutes les incidences;

8°. De rechercher la valeur des angles de polarisation rétablie quand les deux plans d'incidence sont inclinés entre eux, et que les incidences sur les deux miroirs sont inégales.

RECHERCHES

Relatives à l'action finale du chlore sur quelques éthers composés de la série méthylique sous l'influence de la radiation solaire;

PAR M. AUGUSTE CAHOURS.

(Présenté à l'Académie des Sciences, dans la séance du 7 décembre 1846.)

Dans un travail fort important et plein de faits nouveaux, relatif à l'action ultime du chlore sur les éthers composés (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XVI, page 5), M. Malaguti s'est efforcé de démontrer que ces combinaisons ne renfermaient pas l'éther perchloré de M. Regnault $C^8 Cl^{10} O$.

Cet habile expérimentateur se base, pour établir cette conclusion, sur ce fait, qu'aucun des éthers perchlorés ne se dédouble en deux produits, dont l'un serait représenté par l'acide ou les produits de sa destruction, tandis que l'autre résulterait de la décomposition de l'éther perchloré lui-même. Or, l'éther perchloré libre n'étant attaqué par aucun des réactifs que M. Malaguti a fait agir sur les éthers composés, ce chimiste croit devoir admettre qu'il n'est pas contenu sous cette forme dans ces combinaisons, ce produit étant si réfractaire à l'état isolé, tandis qu'il éprouve des décompositions si faciles à l'état de combinaison.

Quelle que soit l'idée qu'on se forme de la constitution des éthers composés, qu'on les considère, dans la théorie dualistique, comme des combinaisons d'un acide avec l'oxyde d'éthyle, ou comme des groupements moléculaires

distincts qui ne renferment ni l'acide ni l'éther qui ont servi à les produire, idée que M. Gerhardt émit dès 1842, et que l'étude de l'huile de gaultheria (salycilate de méthylène), que je fis l'année suivante, est venue pleinement confirmer, il m'a paru intéressant de chercher à produire quelques éthers perchlorés de la série méthylique, et d'examiner s'ils se comportaient de la même manière que les composés correspondants de la série de l'éthyle.

M. Cloez, dans ses recherches relatives à l'action du chlore sur l'éther formique, étudia comparativement l'action du même agent sur son isomère, l'acétate de méthylène, et parvint à ce résultat fort curieux, que, bien que l'éther formique et l'acétate de méthylène possèdent des propriétés chimiques essentiellement distinctes, ils donnent néanmoins un produit final parfaitement identique.

Les propriétés de l'acétate de méthylène perchloré bien établies, restait à examiner d'autres éthers de cette série, et à rechercher s'il n'y aurait pas à établir, en ce qui concerne ces composés, quelque chose de général, ainsi que l'a fait M. Malaguti pour les éthers perchlorés de la série de l'éthyle.

Action du chlore sur l'oxalate de méthylène.

Le premier éther composé du méthylène sur lequel j'ai porté mon attention, est l'oxalate, corps facile à produire et à purifier, et dont, en outre, la composition est des plus simples. On sait que M. Malaguti, dans son premier travail relatif à l'action du chlore sur les éthers composés, a fait voir que l'oxalate de méthylène était très-difficilement attaqué par cet agent sous l'influence de la lumière diffuse, et qu'au bout de plusieurs heures de contact on n'obtenait qu'une très-faible quantité d'un liquide qui, purifié, possède une composition telle, qu'on peut la représenter par la formule,

$$C^4O^3,\ C^4H^2Cl^4O.$$

Ce composé correspond à l'éther oxalique ordina chloruré dans les mêmes circonstances, et qui possède formule

$$C^4O^3,\ C^8H^6Cl^4O.$$

J'ai soumis l'oxalate de méthylène à l'action du chlor sous l'influence de la radiation solaire; dans ce cas, il promptement attaqué, et donne en abondance la combi naison signalée par M. Malaguti. Celle-ci, sous l'influen du chlore en excès, finit par disparaître, et se transfor entièrement en un produit solide qui cristallise en lamell d'une blancheur éclatante; si l'oxalate méthylique dont fait usage est pur, il ne se forme pas d'autre produit.

Ainsi préparé, l'oxalate de méthylène perchloré se pré sente sous la forme de lamelles blanches d'un éclat nacr Il fond à une température peu élevée; soumis à l'action d la chaleur, il se sublime en partie, tandis qu'une autr portion se décompose; il se dégage pendant toute la duré de la distillation du gaz chloroxycarbonique.

Lorsqu'on fait passer ce corps en vapeur à travers un tube de verre chauffé de 350 à 400 degrés, il se détruit complétement, en se transformant en acide chloroxycarbonique et en oxyde de carbone; l'équation suivante rend parfaitement compte de cette décomposition

$$C^8Cl^6O^4 = 3(C^2O, Cl^2) + C^2O.$$

La plupart des liquides altèrent cette substance en donnant naissance à de nombreuses combinaisons. L'alcool, l'esprit-de-bois et l'huile de pomme de terre étant versés sur l'oxalate de méthylène perchloré, il se manifeste une réaction très-vive; de la chaleur se développe, en même temps qu'il se dégage beaucoup de gaz chlorocarbonique. En ajoutant de l'eau dès que la réaction est terminée, il se sépare des huiles pesantes, dont nous examinerons plus bas la nature.

L'acétone et l'éther décomposent aussi rapidement cette substance, en donnant naissance à un dégagement fort

tant de gaz chloroxycarbonique ; il se forme en même temps des produits liquides ou visqueux que je n'ai point examinés.

…e dissolution aqueuse de potasse agit très-vivement sur l'oxalate de méthylène perchloré ; ce dernier disparaît complétement en donnant des produits solubles, savoir : du chlorure de potassium, du carbonate et de l'oxalate de potasse. L'équation ci-après rend parfaitement compte de la réaction suivante :

$$…O^4 + 5(KO, H^2O) = C^4O^3, KO + 2C^2O^2, KO + 3KCl^2 + SH^2O.$$

La soude et la baryte caustique en dissolution aqueuse se comportent de la même manière.

Le gaz ammoniac sec attaque avec énergie l'éther chloroxalométhylique, en donnant un mélange de sel ammoniac et de carbamide.

L'aniline et la nicotine l'attaquent également avec violence, en donnant naissance à des produits que je n'ai pu examiner.

Soumis à l'analyse, l'*éther perchloroxalométhylique* m'a donné les résultats suivants :

I. $1^{gr},110$ d'un premier échantillon m'ont donné 0,012 d'eau et 0,590 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},993$ du même échantillon m'ont donné 0,009 d'eau et 0,535 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},693$ du même produit m'ont donné 1,841 de chlorure d'argent, soit 0,450 de chlore.

IV. $0^{gr},923$ d'un second échantillon m'ont donné 0,010 d'eau et 0,499 d'acide carbonique.

V. $1^{gr},000$ du même produit m'ont donné 0,007 d'eau et 0,539 d'acide carbonique.

VI. $0^{gr},577$ du même produit m'ont donné 1,536 de chlorure d'argent, soit 0,376 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux

nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Théorie.		
Carbone..	14,61	14,69	"	14,74	14,70	"	C^8.	300	14,78
Chlore....	"	"	64,95	"	"	65,17	Cl^6.	1327	65,21
Oxygène..	"	"	"	"	"	"	O^4.	400	20,01
								2027	100,00

Cette substance éprouvant, de la part de la chaleur, une décomposition partielle, je n'ai pu prendre la densité de sa vapeur, et me servir de ce moyen pour contrôler la formule précédente; mais les réactions qui vont suivre, démontreront nettement que sa molécule est bien représentée par

$$C^8 Cl^6 O^4.$$

Action de l'alcool sur l'éther perchloroxalométhylique.

Lorsqu'on verse par petites portions de l'alcool concentré sur cette substance, il se produit beaucoup de chaleur: une vive effervescence se manifeste et du gaz chlorocarbonique se dégage en abondance. Il est bon de placer l'éther chloré dans un grand flacon qu'on bouche imparfaitement, et d'opérer en plein air ou près d'une fenêtre ouverte, pour se soustraire à l'action suffocante du gaz phosgène. Dès que l'addition de nouvelles portions d'alcool ne produit plus de réaction, on laisse refroidir, puis on verse sur le mélange un excès d'eau distillée qui détermine la séparation d'une huile pesante, dont l'odeur est des plus vives. On débarrasse cette huile de l'acide chlorhydrique qu'elle pourrait contenir, par des lavages répétés à l'eau distillée, puis on la prive de son eau par une digestion de vingt-quatre heures sur du chlorure de calcium fondu. Si l'on rectifie l'huile ainsi desséchée, en maintenant dans le liquide la boule d'un thermomètre à mercure pendant toute la durée de la distillation, on observe que le point d'ébullition éprouve des variations considérables : ainsi le liquide commence à bouillir vers 92 degrés, mais la température s'élève graduellement jusqu'à 190 degrés. Si l'on recueille à part les

premières portions et qu'on leur fasse subir une ou deux rectifications, jusqu'à ce qu'on observe un point d'ébullition constant, on obtient un liquide très-limpide, incolore, dont l'odeur pénétrante irrite vivement les yeux, et qui bout entre 94 et 96 degrés. Ce liquide possède exactement la composition de l'éther chlorocarbonique, ainsi qu'on pourra s'en convaincre par les analyses qui vont suivre :

I. $0^{gr},575$ du liquide précédent m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,242 d'eau et 0,701 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},627$ du même produit m'ont donné 0,266 d'eau et 0,766 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},504$ du même produit m'ont donné 0,658 de chlorure d'argent, soit 0,162 de chlore.

IV. $0^{gr},727$ d'un second échantillon m'ont donné 0,314 d'eau et 0,879 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},569$ du même produit m'ont donné 0,752 de chlorure d'argent, soit 0,184 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone....	33,23	33,30	»	32,97	»
Hydrogène..	4,67	4,71	»	4,79	»
Chlore.. ..	»	»	32,13	»	32,33
Oxygène...	»	»	»	»	»

qui s'accordent parfaitement avec la formule

C^{12}.............	450,0	33,33
H^{10}.............	62,5	4,63
Cl^{2}.............	442,6	32,40
O^{4}.............	400,0	29,64
	1355,1	100,00

qui représente l'éther chlorocarbonique, ou mieux l'éther formique, dans lequel la molécule d'hydrogène de l'acide aurait été remplacée par une molécule de chlore.

Si l'on continue la distillation du liquide dont on a séparé le produit précédent, on voit le point d'ébullition s'élever graduellement jusqu'à 187 à 188 degrés, température à laquelle il se fixe; à cette époque, il passe une grande quantité d'un liquide limpide, doué d'une odeur aromatique, donnant avec le gaz ammoniac sec de l'oxaméthane, et de l'oxamide avec une dissolution aqueuse de ce gaz. Traité par la potasse, ce liquide se dédouble en alcool et en oxalate alcalin; il se comporte donc identiquement comme l'éther oxalique, dont il possède, en outre, la composition, ainsi qu'on en peut juger par les analyses suivantes :

I. $0^{gr},567$ d'un premier échantillon m'ont donné 0,343 d'eau et 1,015 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},769$ du même produit m'ont donné 0,466 d'eau et 1,383 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},551$ d'un second échantillon m'ont donné 0,341 d'eau et 0,993 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone........	48,82	49,04	49,14
Hydrogène	6,71	6,73	6,87
Oxygène........	44,47	44,23	43,99
	100,00	100,00	100,00

nombres qui s'accordent parfaitement avec la formule de l'éther oxalique

$$C^4O^3, C^8H^{10}O = C^{12}H^{10}O^4.$$

En effet, on a

C^{12}..........	450,0	49,31
H^{10}	62,5	6,84
O^4..........	400,0	43,85
	912,5	100,00

J'ai pris, en outre, la densité de vapeur du produit précédent, ce qui m'a conduit au résultat suivant :

Température de l'air..........	14 degrés
Température de la vapeur......	243 degrés
Excès de poids du ballon......	$0^{gr},549$
Capacité du ballon...........	240 cent. cubes
Baromètre..................	$0^{m},755$
Air restant.................	1 cent. cube.

On déduit de là, pour le poids du litre, le nombre 6,600, et, par suite, pour la densité cherchée, 5,10; le calcul donne 5,08, nombre qui se confond sensiblement avec le précédent.

Il est facile de se rendre compte de la formation des éthers oxalique et chlorocarbonique, par l'action réciproque de l'alcool et de l'éther perchloroxalométhylique, au moyen de l'équation suivante :

$$C^{8}Cl^{6}O^{4} + 2C^{8}H^{12}O^{2} = 2Cl^{2}H^{2} + C^{12}H^{10}O^{4} + C^{12}H^{10}Cl^{2}O^{4}.$$

Action de l'esprit-de-bois sur l'éther perchloroxalométhylique.

Lorsqu'on verse de l'esprit-de-bois concentré sur ce produit, il se manifeste une vive effervescence due à un dégagement de gaz chloroxycarbonique; on observe en même temps une production considérable de chaleur. Dès que toute action cesse par de nouvelles additions d'esprit-de-bois, on laisse refroidir le liquide et l'on étend d'eau; il se sépare aussitôt une huile pesante, qu'on purifie par de nombreux lavages à l'eau distillée, puis par une digestion sur du chlorure de calcium fondu. En rectifiant l'huile ainsi desséchée, on voit que le point d'ébullition s'élève de 80 à 162 degrés, température à laquelle il se fixe. La portion recueillie à cette température, et qui s'élève au moins au tiers du liquide brut, se concrète, par le refroidissement, sous forme de lamelles d'une blancheur éclatante. Traité

par une dissolution aqueuse d'ammoniaque, ce produit se transforme en oxamide; une dissolution alcoolique de ce gaz le convertit en oxaméthylane; les alcalis le décomposent en régénérant de l'acide oxalique et de l'esprit-de-bois.

Le point de fusion et d'ébullition, ainsi que les réactions de la matière précédente, démontrent donc de la manière la plus nette, qu'elle est identique avec l'oxalate de méthylène préparé par la méthode ordinaire; il m'a paru dès lors superflu d'en faire l'analyse élémentaire. Quant à la partie la plus volatile, je l'ai soumise à plusieurs rectifications, en ne recueillant que la portion qui distille entre 78 et 82 degrés. On obtient ainsi un liquide incolore, très-limpide, très-mobile, doué d'une odeur suffocante, surtout à l'état de vapeur, et susceptible de se décomposer, au contact de l'ammoniaque, en sel ammoniac et en une substance nacrée qui présente l'aspect de l'uréthylane. Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},618$ de matière m'ont donné 0,190 d'eau et 0,570 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},675$ du même produit m'ont donné 0,205 d'eau et 0,627 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},589$ de matière m'ont donné 0,892 de chlorure d'argent, soit 0,2183 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone	25,15	25,33	»
Hydrogène	3,41	3,37	»
Chlore	»	»	37,07
Oxygène	»	»	»

et s'accordent parfaitement avec la formule

$$C^8 H^6 Cl^2 O^4 = C^4 Cl^2 O^3,\ C^4 H^6 O.$$

En effet, on a

C^8	300,0	25,53
H^6	37,5	3,20
Cl^2	442,6	37,23
O^4	400,0	34,04
	1180,1	100,00

La formation de l'oxalate et du chlorocarbonate d'oxyde de méthyle, par l'action réciproque de l'esprit-de-bois et de l'éther perchloroxalométhylique, peut s'expliquer par l'équation suivante :

$$C^8 Cl^6 O^4 + 2 C^4 H^8 O^2 = 2 Cl^2 H^2 + C^8 H^6 O^4 + C^8 H^6 Cl^2 O^4.$$

Action de l'huile de pomme de terre sur l'éther perchloroxalométhylique.

L'analogie frappante qui existe entre l'huile de pomme de terre et l'alcool faisait évidemment prévoir que ce liquide, par son contact avec l'éther perchloroxalométhylique, fournirait des résultats semblables; c'est ce que l'expérience a pleinement confirmé. En versant, en effet, de l'huile de pomme de terre sur de l'oxalate de méthylène perchloruré, il se manifeste une réaction très-vive accompagnée d'un dégagement de gaz chloroxycarbonique. Si l'on étend d'eau la matière liquide qui résulte de la réaction précédente, il se sépare une huile pesante qui, purifiée par des lavages à l'eau, puis par une dessiccation sur du chlorure de calcium fondu, présente un mélange de deux produits : l'un bout entre 150 et 160 degrés, possède une odeur piquante analogue à celle de l'éther chlorocarbonique, mais moins forte; l'autre bout vers 260 degrés, présente l'odeur des punaises et les propriétés principales de l'éther oxalamylique, dont elle offre, en outre, la composition, ainsi qu'on peut s'en assurer par les analyses suivantes :

I. $0^{gr},624$ d'un premier échantillon m'ont donné 0,532 d'eau et 1,427 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},569$ du même produit m'ont donné 0,491 d'eau et 1,301 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},429$ d'un second échantillon m'ont donné 0,373 d'eau et 0,978 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone........	62,36	62,35	62,17	C^{24}....	900,0	62,60
Hydrogène......	9,46	9,58	9,65	H^{22}....	137,5	9,56
Oxygène........	28,18	28,07	28,18	O^{4}.....	400,0	27,84
	100,00	100,00	100,00		1437,5	100,00

La formation des produits précédents, au moyen de l'action réciproque de l'huile de pomme de terre et de l'éther perchloroxalométhylique, peut encore s'expliquer au moyen de l'équation

$$C^8 Cl^6 O^4 + 2 C^{20} H^{22} O^2 = 2 Cl^2 H^2 + C^{24} H^{22} O^4 + C^{24} H^{22} Cl^2 O^4.$$

Action du chlore sur le formiate de méthylène.

Le formiate de méthylène absorbe le chlore avec une grande avidité, surtout sous l'influence de la radiation solaire; mais bientôt l'action se ralentit, et une exposition de dix à quinze jours à une forte insolation est nécessaire pour que l'action du chlore devienne complète si l'on opère sur 20 à 25 grammes de matière. On reconnaît que la réaction est terminée, lorsque l'atmosphère du flacon qui renferme la substance reste colorée en jaune-verdâtre intense, bien qu'il soit frappé pendant plusieurs jours de suite par les rayons d'un soleil d'été.

En opérant de la sorte, on obtient un liquide limpide, présentant une couleur jaune due à la présence d'une certaine quantité de chlore qu'il retient en dissolution. Soumis à la distillation, le liquide brut abandonne le chlore

dissous et se décolore complétement. Si l'on place au milieu du liquide la boule d'un thermomètre, on reconnaît qu'il ne présente pas un point d'ébullition constant : la majeure partie distille entre 176 et 190 degrés ; vers la fin le thermomètre marque environ 250 degrés. Si l'on rectifie à deux ou trois reprises la partie qui a distillé en premier, on lui trouve les propriétés suivantes :

C'est un liquide incolore, très-fluide, bouillant entre 180 et 185 degrés, d'une densité de 1,724 à la température de 12 degrés ; il possède une odeur forte, sa vapeur est suffocante ; soumis à une température de 320 à 350 degrés, il se décompose en grande partie en donnant beaucoup de gaz chloroxycarbonique sans aucun autre produit.

Mis en présence de l'alcool et de l'esprit-de-bois, il s'échauffe fortement et disparaît ; en versant de l'eau dans les dissolutions précédentes, il se sépare des huiles pesantes douées d'une odeur très-forte et qui présentent les caractères de l'éther chlorocarbonique et de l'éther chlorocarbométhylique.

Une dissolution aqueuse de potasse, même concentrée, l'altère à peine, soit à froid, soit à chaud.

Une dissolution aqueuse d'ammoniaque l'attaque instantanément à froid : il se dégage beaucoup de chaleur ; du sel ammoniac prend naissance, et il se précipite une matière blanche sous forme d'écailles nacrées, insoluble dans l'eau, que l'éther dissout facilement et qui ressemble à la chloracétamide.

Le liquide résultant de l'action ultime du chlore sur le formiate de méthylène m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},990$ d'un premier échantillon m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,006 d'eau et 0,444 d'acide carbonique.

II. $1^{gr},129$ du même produit m'ont donné 0,005 d'eau et 0,506 d'acide carbonique.

III. **0^{gr},500 du même échantillon m'ont donné 1,466 de chlorure d'argent, soit 0,358 de chlore.**

IV. 0^{gr},861 d'un second échantillon m'ont donné 0,004 d'eau et 0,394 d'acide carbonique.

V. 0^{gr},417 du même produit m'ont donné 1,217 de chlorure d'argent, soit 0,299 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone.....	12,23	12,20	»	12,47	»
Hydrogène...	0,06	0,05	»	0,05	»
Chlore......	»	»	71,66	»	71,72
Oxygène	»	»	»	»	»

qui s'accordent parfaitement avec la formule

$$C^8Cl^8O^4.$$

En effet, on a

C^8.........	300,0	12,25
Cl^8.........	1770,4	71,49
O^4.........	400,0	16,26
	2470,4	100,00

ce qui fait de cette substance un isomère de l'acide acétique cristallisable, dans lequel tout l'hydrogène aurait été remplacé par une quantité équivalente de chlore.

Nous avons dit plus haut que l'ammoniaque attaquait cette substance avec une extrême énergie, en donnant naissance à du sel ammoniac, ainsi qu'à une matière blanche nacrée présentant l'apparence de la chloracétamide; l'expérience va nous apprendre que c'est, en effet, cette substance qui prend naissance dans la réaction précédente.

Soumise à l'analyse, la matière m'a donné les résultats suivants :

I. 0^{gr},335 de matière m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,036 d'eau et 0,178 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},641$ du même produit m'ont donné 0,071 d'eau et 0,346 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},333$ du même produit m'ont donné 0,886 de chlorure d'argent, soit 0,2168 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone	14,51	14,70	»
Hydrogène	1,20	1,28	»
Chlore..........	»	»	65,11

et s'accordent avec la formule

$$C^8 H^4 Cl^6 Az^2 O^2.$$

En effet, on a

C^8	300,0	14,78
H^4	25,0	1,23
Cl^6	1337,8	65,3[illegible]
Az^2	177,0	8,30
O^2	200,0	10,22
	2039,8	100,00

Après avoir fait connaître les propriétés principales des éthers oxalométhylique et formiométhylique perchlorés, je vais donner un tableau synoptique au moyen duquel il sera facile de se représenter l'action comparative des divers réactifs sur ces composés et sur ceux qui leur correspondent dans la série vinique.

NOMS DES SUBSTANCES.	CHALEUR.	POTASSE.	ALCOOL.	ESPRIT-DE-BOIS.	AMMONIAQUE.
Éther chloroxalique.	$C^8Cl^6O^2$, Aldéhyde chloré. $C^4Cl^4O^2$, Phosgène. C^2O, Oxyde de carbone.	C^4O^3, KO, Oxalate de potasse. $C^8Cl^6O^3, KO$, Chloracétate de potasse.	$C^4O^3, C^8Cl^{10}O$, Éther oxalique. [illegible]$O^3, C^8H^{10}O$, Éther chloracétique.	C^4O^3, C^4H^6O, Oxalate de méthylène. $C^8Cl^6O^3, C^4H^6O$, Chloracétate de méthylène	$C^{16}H^4Cl^{10}Az^2O^4$, Chloroxéthamide. Amide non examiné. Acide non examiné.
Éther chloroxalométhylique.	$C^4Cl^4O^2$, Phosgène. C^2O. Oxyde de carbone.	. . . . C^4O^3, KO, Oxalate de potasse. C^2O^2, KO, Carbonate de potasse. KCl^2, Chlorure de potassium.	. . . . $C^4O^3, C^8H^{10}O$, Éther oxalique. $C^4Cl^2O^3, C^8H^{10}O$, Éther chlorocarbonique.	. . . . C^4O^3, C^4H^6O, Oxalate de méthylène. $C^4Cl^2O^3, C^4H^6O$, Chlorocarbon. de méthyl.	Cl^2H^2, Az^2H^6, Sel ammoniac. C^2O, Az^2H^4, Car[illegible]ide.
Éther chloroformiq.	$C^8Cl^6O^2$, Aldéhyde chloré. $C^4Cl^4O^2$, Phosgène.	$C^8Cl^6O^3, KO$, Chloracétate de potasse. C^2O^2, KO, Carbonate de potasse. KCl^2, Chlorure de potassium.	$C^8Cl^6O^3, C^8H^{10}O$, Éther chloracétique. $C^4Cl^2O^3, C^8H^{10}O$, Éther chlorocarbonique.	$C^8Cl^6O^3, C^4H^6O$, Chloracétate de méthylène $C^4Cl^2O^3, C^4H^6O$, Chlorocarbon. de méthyl.	Cl^2H^2, Az^2H^6, Sel ammoniac. $C^8H^4Cl^6Az^2O^2$, Chloracétamide.
Éther chloracétométhylique.	Mêmes produits.	Mêmes produits.	Mêmes produits.	Mêmes produits.	Mêmes produits.
Éther perchloracét..	$C^8Cl^6O^2$, Aldéhyde chloré.	$C^8H^2Cl^6O^4$, Acide chloracétique.	$C^8Cl^6O^3, C^8H^{10}O$, Éther chloracétique.	$C^8Cl^6O^3, C^4H^6O$, Chloracétate de méthylène	$C^8H^4Cl^6Az^2O^2$, Chloracétamide.
Éther chloroformiométhylique.	$C^4Cl^4O^2$, Phosgène.	Action presque nulle.	$C^4Cl^2O^3, C^8H^{10}O$, Éther chlorocarbonique.	$C^4Cl^2O^3, C^4H^6O$, Chlorocarbon. de méthyl.	$C^8H^4Cl^6Az^2O^2$, Chloracétamide.

L'inspection de ce tableau conduit à faire la remarque suivante : de même que, dans la destruction des éthers perchlorés de la série vinique au moyen de la chaleur, on retrouve un produit constant, l'aldéhyde chloré, de même dans la destruction des éthers perchlorés de la série méthylique, on retrouve, comme produit constant, le gaz chloroxycarbonique. Ne paraîtra-t-il pas rationnel et logique, d'après cela, de considérer ce dernier comme le correspondant de l'aldéhyde chloré.

En effet, on a

$C^8H^8O^2$, aldéhyde vinique ;
$C^4H^4O^2$, aldéhyde méthylique ;
$C^8Cl^8O^2$, chloraldéhyde ;
$C^4Cl^4O^2$, chloraldélyde méthylique.

L'aldéhyde méthylique est encore inconnu et s'obtiendrait probablement par la décomposition ignée de certains formiates bien secs, à une température convenable.

Dans la distillation des formiates de baryte et de chaux desséchés, on obtient des volumes sensiblement égaux d'oxyde de carbone et d'hydrogène, ce qui correspond à la composition de l'aldéhyde méthylique ; peut-être y a-t-il là quelque condition de température à observer pour empêcher la décomposition de la molécule en deux autres produits plus simples.

Si l'on compare maintenant les réactions fournies par les éthers chloracétométhylique, chloroformiométhylique et chloroxalométhylique avec celles que M. Malaguti nous a fait connaître pour les éthers chlorés correspondants de la série vinique, on est frappé de la parfaite ressemblance qu'elles présentent. A mesure qu'on étudie comparativement les produits qui se correspondent dans les deux séries de l'esprit-de-bois et de l'alcool, on découvre les analogies les plus manifestes et qui sont certainement aussi étroites que celles qu'on observe entre le potassium et le sodium, entre le chlore et le brome. Quels que soient

donc les groupements particuliers que présentent les combinaisons de la série alcoolique, on ne peut guère se refuser d'admettre qu'ils ne soient entièrement analogues pour les composés correspondants de la série méthylique. Cela peut se déduire tant des réactions chimiques proprement dites que présentent ces combinaisons, que de leur groupement mécanique.

Ainsi tous les éthers qui donnent 2 ou 4 volumes de vapeur dans la série de l'alcool, en donnent pareillement 2 ou 4 dans la série de l'esprit-de-bois.

La potasse, la soude, l'ammoniaque, le chlore, l'oxygène, les acides agissent d'une manière toute semblable; en un mot, le parallélisme le plus complet se montre entre ces deux séries.

M. Regnault, dans son beau travail sur les éthers, a démontré que l'éther perchlorométhylique C^4Cl^6O donne 4 volumes de vapeur, tandis que C^4H^6O dont il dérive n'en donne que 2. N'est-il pas permis de penser qu'il doit en être de même de l'éther perchloré $C^8Cl^{10}O$ relativement à l'éther ordinaire $C^8H^{10}O$? M. Regnault a déjà fait voir que l'éther perchloré, maintenu pendant quelque temps à une température un peu supérieure à celle de sa fusion, demeure ensuite liquide pendant longtemps sans que cependant il ait éprouvé de changement dans sa composition. N'est-ce pas là déjà l'indice d'une modification dans l'arrangement moléculaire de cette substance? Ce corps se détruisant par la distillation, il devient malheureusement impossible de vérifier l'hypothèse précédente par l'expérience : on comprend facilement que, la vapeur de ce produit ayant une densité très-considérable, l'équilibre tende à se détruire, la molécule se scinde alors en deux composés plus stables, qui représentent chacun 4 volumes de vapeur.

Le fait suivant justifiera, je l'espère, l'hypothèse que je viens de faire relativement à la constitution mécanique de l'éther perchloré.

Je ferai voir, dans un prochain travail relatif à l'action

du chlore sur les éthers sulfurés, que l'éther sulfhydrique de M. Regnault $C^8H^{10}S$ ne perd, ainsi qu'il l'a déjà reconnu, que H^8 qu'il échange contre Cl^8, même sous l'influence d'une forte insolation prolongée pendant plusieurs mois. A mesure qu'on fixe du chlore dans l'éther sulfhydrique normal, qui bout vers 90 degrés, on obtient des produits dont le point d'ébullition augmente rapidement, et qu'il est impossible de distiller sans les altérer profondément, absolument comme cela arrive pour les substances qu'on dérive de l'éther par la substitution du chlore. Arrivé au dernier terme de chloruration que l'on peut atteindre sous l'influence de la radiation solaire, le point d'ébullition s'abaisse, la molécule se dédouble et donne 4 volumes de vapeur, ainsi que je m'en suis assuré par deux observations parfaitement concordantes, tandis que la substance primitive n'en fournit que deux.

L'éther sulfhydrométhylique m'a présenté des résultats tout semblables.

Ainsi le fait, signalé pour la première fois par M. Regnault, de la division d'une molécule complexe par la substitution du chlore à l'hydrogène n'est pas un résultat isolé, et pourra sans doute se représenter encore dans d'autres circonstances que celles que je viens de signaler.

MÉMOIRE

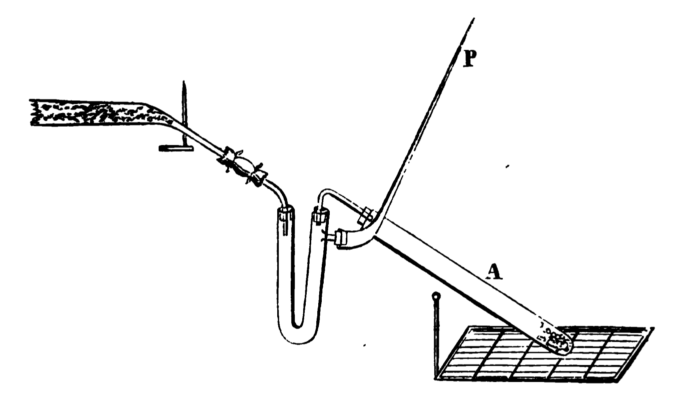
Sur la composition des alcalis organiques et de quelques combinaisons azotées;

Par M. Aug. LAURENT.

L'analyse élémentaire des alcalis organiques présente de grandes difficultés, puisqu'une différence de 2 à 3 millièmes sur l'hydrogène suffit pour changer leur formule atomique. La plupart des analyses offrent un excès d'hydrogène sur le résultat calculé, excès qui correspond or-

dinairement à 2 ou 3 millièmes, ou à environ 1 équivalent. Le but que je me suis proposé, en répétant les analyses de quelques alcalis organiques, étant de m'assurer si ces corps renferment 1 équivalent d'hydrogène de plus ou de moins que n'en indiquent leurs formules, j'ai dû chercher un procédé qui me permît de doser l'hydrogène à 1 millième près. Je n'aurais pas parlé de ce procédé, qui n'est fondé sur aucun principe nouveau, si quelques personnes, qui me l'ont vu employer, ne m'avaient engagé à le publier.

Après avoir desséché le tube à analyse, j'y introduis la matière à analyser, sans la pulvériser, en la mêlant très-grossièrement avec un peu d'oxyde de cuivre chaud; je recouvre le tout d'oxyde chauffé à 200 ou 250 degrés, et puisé directement dans le creuset où la calcination en a été faite. Le tube, rempli de cette manière, ne renferme pas une trace d'humidité. La combustion achevée, je brûle les dernières portions de charbon par l'oxygène. Pour cela, je mets dans un tube de verre vert, de 30 à 40 centimètres de longueur, 3 à 4 grammes de chlorate de potasse fondu : ce tube s'adapte à un autre tube en U, rempli, dans la première branche, de potasse caustique en morceaux, et, dans la seconde, de chlorure de calcium.



Le tube à chlorate repose sur une grille; on le chauffe en

l'entourant peu à peu de charbon. La partie A, vers laquelle tend à se porter le chlorure boursouflé, doit être suffisamment chauffée, pour empêcher ce sel de s'y solidifier. On règle beaucoup plus facilement le dégagement de l'oxygène dans un pareil tube que dans une cornue; si le courant est trop rapide, un coup de pince sur les charbons l'arrête promptement; au besoin on a recours à la soupape de sûreté P. Lorsque l'oxygène cesse d'être absorbé par le cuivre réduit, il se précipite avec rapidité dans le tube laveur; à ce moment on brise la soupape de sûreté, c'est-à-dire la pointe effilée P. On aspire ensuite l'air comme à l'ordinaire, afin de chasser l'oxygène qui est dans l'appareil; cet air, arrivant par la pointe P dans le tube en U, se dépouille de son humidité et de son acide carbonique.

Il ne faut engager l'extrémité du tube à combustion dans l'appareil à oxygène, que lorsque la calcination est achevée; alors on aspire, afin de faire un vide partiel dans le tube, puis on brise la pointe effilée et on l'engage dans le tube en caoutchouc de l'appareil à oxygène. Un écran doit être interposé entre le tube en caoutchouc et le fourneau. A l'aide d'une tige de fer, on détache facilement le chlorure qui adhère au tube à oxygène; il est donc inutile de le laver. Un pareil tube m'a servi à faire plus d'une centaine de combustions, avant d'être mis hors de service. La soupape de sûreté se referme à la lampe, et, lorsqu'elle est usée, on l'effile de nouveau ou on la remplace par une autre.

Morphine.

Deux formules sont attribuées à la morphine: l'une, de M. Liebig, renferme

$$C^{34} H^{36} N^2 O^6;$$

l'autre, de M. Regnault, se représente par

$$C^{35} H^{40} N^2 O^6.$$

Dans l'une et l'autre, la somme des atomes de l'hydro-

gène et de l'azote n'est pas divisible par 4, et la seconde offre un nombre impair d'atomes de carbone.

I. $0^{gr},300$ de morphine cristallisée à plusieurs reprises m'ont donné 0,789 d'acide carbonique et 0,178 d'eau.

II. $0^{gr},400$ de même matière m'ont donné 1,050 d'acide carbonique et 0,240 d'eau.

D'où l'on tire :

		Calculé.	Trouvé.	
C^{34}......	2550,0	71,58	71,63	71,59
H^{38}......	237,5	6,66	6,58	6,66
N^{2}......	175,0			
O^{6}......	600,0			
	3562,5			

Les analyses de MM. Liebig et Regnault ont été calculées avec l'ancien poids atomique du carbone : avec le nombre 75, celles de M. Regnault donnent sensiblement la même quantité de carbone que les miennes, 71,7 et 71,85.

Quant au poids atomique de la morphine, la différence qui existe entre mon calcul et les résultats de MM. Regnault et Liebig est assez forte.

Mon calcul donne	Trouvé.	
	Liebig.	Regnault.
3562,5	3613	3670
	3670	3700
		3616
		3693

Voici le procédé que j'ai employé pour déterminer ce poids atomique. Mes résultats et ceux de MM. Regnault et Liebig font voir que ce poids atomique doit correspondre à 34 ou à 35 atomes de carbone. Si la morphine renferme 34 atomes de carbone, 100 parties de son chlorhydrate exigeront une quantité de nitrate d'argent renfermant 336 parties de métal; si elle renferme 35 atomes de carbone, il en faudra 330.

J'ai pesé $0^{gr},336$ d'argent pur que j'ai divisé en deux parties, l'une du poids de 0,330, l'autre de 0,006.

Ces deux parties ayant été dissoutes séparément dans l'acide nitrique pur, j'ai versé la première dans une dissolution qui renfermait 1,000 de chlorhydrate de morphine. Après l'agitation et le repos, j'ai versé goutte à goutte les 0,006 d'argent dans la dissolution surnageante : le neuvième dixième de cette quantité précipitait encore; le reste y fut alors ajouté, et la dissolution filtrée fut séparée en deux parties : l'une, traitée par le nitrate d'argent, ne donna plus de précipité; l'autre, traitée par l'acide chlorhydrique, laissa apparaître un nuage à peine sensible. Ainsi la quantité d'argent employée est comprise entre 0,335 et 0,336; par conséquent, le poids atomique de la morphine est égal à 3562,5.

Piperin.

Ma formule de la morphine fait de cet alcali un isomère du piperin.

Une nouvelle analyse de celui-ci m'a donné sur $0^{gr},300$ de matière 0,792 d'acide carbonique = 71,66 de carbone, 0,180 d'eau = 6,66 d'hydrogène.

Ces nombres donnent la même formule que celle qui a été proposée par M. Regnault.

Quinine.

M. Liebig attribue à cet alcali la formule suivante :

$$C^{20} H^{21} N^2 O^2,$$

qui, d'après les recherches de M. Regnault, doit être doublée.

Après avoir fait cristalliser du sulfate de quinine plusieurs fois de suite, j'en ai extrait la quinine, que j'ai reprise par l'éther. Sa dissolution éthérée ayant été évaporée, j'ai maintenu la quinine pendant longtemps en fusion, puis je l'ai analysée.

I. $0^{gr},300$ de matière m'ont donné 0,806 d'acide carbon
0,193 d'eau.

II. $0^{gr},300$ de même matière m'ont donné 0,809 d'acide
bonique et 0,191 d'eau.

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé.	
C^{38}......	2850	73,4	73,27	73,54
H^{44}......	275	7,1	7,14	7,07
N^{4}......	350			
O^{4}......	400			
	3875			

D'après M. Gerhardt, la formule du chloroplatinate
quinine doit se représenter par

$$C^{40}H^{48}N^{4}O^{4} + 2(Cl^{2}H^{2} + Cl^{4}Pt) + H^{4}O^{2};$$

les deux atomes d'eau se dégagent à 140 degrés.

Les nombres trouvés par M. Gerhardt s'accordent
pendant mieux avec ma formule qu'avec la sienne.

En effet, il a trouvé que ce sel renferme 26,3 de pla
et 29,5 de chlore.

Or la formule de M. Gerhardt (qui représente la
mule de la quinine de M. Liebig) exige 26,0 de plati
et seulement 28,5 de chlore. La mienne donne :

		Calculé.
C^{38}.........	2850	»
H^{52}.........	325	»
N^{4}.........	350	»
O^{6}.........	600	»
Pt^{2}.........	2466	26,5
Cl^{12}.........	2655	29,6
	9246	

M. Liebig, de son côté, a trouvé que ce sel renfe
26,4, 26,5, 26,6 de platine.

$0^{gr},500$ de ce sel m'ont donné 0,133 de platine; 1,
m'en ont donné 0,264.

Une si grande concordance dans ces résultats ne permet de conserver les anciennes formules de la quinine.

Cinchonine.

M. Liebig représente la cinchonine par $C^{20}H^{22}N^{2}O$, et M. Regnault par $C^{20}H^{24}N^{2}O$, ou plutôt par le double.

Depuis longtemps M. Dumas a supposé que le poids atomique de la quinine et de la cinchonine devait être doublé. Les recherches de M. Regnault sur ce sujet ne permettent plus maintenant d'admettre le contraire.

Mes analyses de la quinine ayant détruit les rapports de composition que M. Dumas avait signalés entre cette base et la cinchonine, j'ai répété les analyses de cette dernière, afin de voir si ces rapports subsisteraient encore.

I. $0^{gr},300$ de très-belle cinchonine m'ont donné 0,849 d'acide carbonique et 0,202 d'eau.

II. $0^{gr},300$ de même matière m'ont donné 0,851 d'acide carbonique et 0,203 d'eau.

D'où l'on tire :

		Calculé.	Trouvé.	
C^{38}........	2850	77,55	77,22	77,36
H^{44}.......	275	7,48	7,47	7,51
N^{4}........	350			
O^{2}........	200			
	3675			

La formule ordinaire exigerait

C^{40}.............	3000	77,9
H^{48}.............	300	7,8
N^{4}.............	350	
O^{2}.............	200	
	3850	

Les analyses de M. Regnault, calculées avec C=75, ont donné en moyenne 76,8 de carbone et 7,7 d'hydrogène.

Quant au poids atomique de la cinchonine, la différence est assez notable. Cependant les autres analyses de M. Regnault, exécutées sur le sulfate, l'iodate et le nitrate de cinchonine, prouvent bien que cet alcali renferme 38 atomes de carbone; les voici :

Sulfate de cinchonine : $C^{38}H^{44}N^4O^2 + SO^4H^2$.

	Calculé.	Trouvé.
C =	66,43	66,4
H =	6,78	7,4 et 6,9.

Iodate : $Ci + I^2H^2O^6$.

	Calculé.	Trouvé.
C =	48,6	48,9
H =	4,9	5,2

Nitrate : $Ci + N^2H^2O^6$.

	Calculé.	Trouvé.
C =	63,8	63,8
H =	6,4	7,0

Bichlorhydrate.

J'ai obtenu ce sel en traitant la cinchonine par un excès d'acide chlorhydrique. La dissolution évaporée, ce sel a été repris par l'alcool faible, et la dissolution a été abandonnée à l'évaporation spontanée; il s'est formé de très-beaux cristaux qui sont des tables droites à base rhombe : l'inclinaison des pans est de 101 degrés; les quatre angles solides aigus sont remplacés par des facettes triangulaires, qui font avec les bases des angles de 137 à 138 degrés. Ce sel est très-soluble dans l'eau, moins dans l'alcool.

$0^{gr},345$ de matière ont donné 0,270 de chlorure d'argent, ou 78,25 de chlorure pour 100 parties de sel cinchonique.

D'après la formule

$$C^{38}H^{44}N^4O^2 + H^4Cl^4,$$

il faudrait 78,19 ou 19,73 pour 100 de chlore.

Bichloroplatinate de cinchonine.

Le bichlorure de platine donne, avec le sel précédent, un précipité jaune pâle.

1,000 parties de ce sel desséché à 100 degrés ont laissé, par la calcination, 27,2 de platine; 1,000 ont donné 27,3.

Comme ces nombres ne s'accordaient pas bien avec ma formule, j'ai pensé que le sel platinique pouvait, comme le sel correspondant de quinine, renfermer de l'eau.

Celui-ci, d'après M. Gerhardt, ne laisse échapper 2 équivalents d'eau qu'à la température de 140 degrés; j'ai donc chauffé 1,000 de chloroplatinate de cinchonine à 200 degrés, et il a laissé dégager 0,028 d'une eau qui était légèrement acide.

La formule suivante donne :

		Calculé.	Trouvé.	
$C^{38} H^{44} N^4 O^2$....	3675	»	»	
$H^4 Cl^4 + Cl^8$....	2682	»	»	
Pt^2...........	2460	27,26	27,2	27,3
$H^4 O^2$.........	225	2,50	2,8	
	9042			

La cinchonine, plus 2 atomes d'oxygène, représente donc la composition de la quinine.

Quinoléine et leukol.

D'après M. Hoffmann, la composition du leukol se représente par $C^{18} H^{16} N^2$. D'après M. Bromeiss, la quinoléine renfermerait $C^{19} H^{18} N^2$, et $C^{19} H^{20} N^2$ d'après M. Gerhardt. Suivant M. Bromeiss, il y avait deux hydrates de quinoléine, l'un $Q + H^2O$, l'autre $Q + 3H^2O$.

Avant de publier mon idée sur les combinaison azotées, j'écrivis à M. Gerhardt pour le prier de répéter son analyse de la quinoléine; il me répondit qu'il venait de s'assurer que la quinoléine et le leukol ne sont qu'une même

substance, quoique M. Hoffmann eût dit qu'il y avait entre elles une dissemblance absolue; il m'envoya en même temps l'analyse suivante, du chloroplatinate de quinoléine, en me faisant observer qu'il était impossible d'analyser la quinoléine, parce qu'elle retient toujours des carbures d'hydrogène et une très-forte proportion d'eau:

Carbone... 32,3; Hydrogène... 2,55.

La formule

$$C^{18}H^{14}N^{2} + H^{2}Cl^{2} + Cl^{4}Pt$$

exige 32,6 de carbone et 2,38 d'hydrogène. D'après la formule

$$C^{18}H^{16}N^{2} + H^{2}Cl^{2} + Cl^{4}Pt,$$

il faudrait 2,66 d'hydrogène; M. Hoffmann a trouvé 2,58.

Comme, en général, on trouve toujours plutôt trop d'hydrogène que trop peu, il y a donc plus de probabilité en faveur de la formule $C^{18}H^{14}N^{2}$, que pour l'autre.

Désirant trancher la question, j'ai préparé de la quinoléine avec de la quinine. Le produit brut, traité d'abord par l'acide chlorhydrique, puis précipité par l'ammoniaque, fut soumis à plusieurs distillations successives. J'eus beau fractionner les produits, je vis toujours apparaître, de temps en temps, des gouttelettes d'eau. Après un contact de plusieurs jours avec du chlorure de calcium, je soumis la quinoléine à une nouvelle distillation; voyant encore apparaître quelques gouttelettes d'eau dans le premier moment de l'opération, je renonçai à obtenir de la quinoléine tout à fait anhydre, et je ne vis pas de raison pour ne pas admettre une douzaine d'hydrates, tout comme M. Bromeiss en a admis deux.

Je fis alors un chloroplatinate en mêlant des dissolutions alcooliques étendues et chaudes de chlorure de platine et de chlorhydrate de quinoléine. Au bout de vingt-quatre heures, j'obtins de belles aiguilles jaunes; mais en les examinant à la loupe, je vis qu'il y avait un mélange de deux

sels, dont l'un, en petits grains, s'y trouvait en petite quantité. Comme je n'avais pas assez de sel pour essayer de le purifier, je renonçai à poursuivre ces recherches.

Avec les formules que j'attribue à la quinine, à la cinchonine et à la quinoléine, voici de quelle manière on peut expliquer la formation de cette dernière :

$$C^{38}H^{44}N^4O^4 = C^{36}H^{28}N^4 + C^2O^4 + H^{16},$$

Quinine. 2 at. quinoléine.

$$C^{38}H^{44}N^4O^2 + H^4O^2 = C^{36}H^{28}N^4 + C^2O^4 + H^{20}.$$

Cinchonine.

Lophine.

J'ai attribué à la lophine la formule suivante :

$$C^{46}H^{34}N^4,$$

d'après des analyses qui m'ont donné :

Carbone... 85,60 et 85,50; Hydrogène... 5,4 et 5,3.

En répétant l'analyse par le procédé que j'ai indiqué plus haut, voici ce que j'ai trouvé :

I. $0^{gr},300$ de matière ont donné 0,948 d'acide carbonique et 0,138 d'eau.

II. $0^{gr},300$ de même matière, provenant d'une nouvelle cristallisation, ont donné 0,945 d'acide carbonique et 0,139 d'eau.

On tire de là :

		Calculé.	Trouvé.	
C^{46}......	3450	86,25	86,18	85,91
H^{32}.....	200	5,00	5,10	5,14
N^4......	350	8,75	8,72	8,95
	4000	100,00	100,00	100,00

Picryle.

Une analyse de picryle m'avait conduit à la formule suivante :

$$C^{42}H^{28}O^4N^2.$$

De beaux cristaux, mais légèrement jaunâtres, m'ont donné sur

I. $0^{gr},300$ de matière, 0,885 d'acide carbonique et 0,127 d'eau.

Une nouvelle cristallisation m'ayant donné une matière tout à fait incolore, j'ai obtenu sur

II. $0^{gr},300$ de même matière, 0,882 d'acide carbonique et 0,129 d'eau.

III. $0^{gr},884$ d'acide carbonique, 0,129 d'eau.

D'où l'on tire :

			Trouvé.			
			Ancienne.	I	II.	III
C^{42}.......	3150,0	80,52	80,80	80,45	80,17	80,37
H^{30}......	187,5	4,78	4,60	4,70	4,77	4,77
O^{4}......	400,0	10,23				
N^{2}.......	175,0	4,47				
	3912,5	100,00				

Les combinaisons du chlore et du brome avec le picryle offraient une anomalie sans exemple; elles se représentaient par du picryle combiné avec 2 atomes de chlore ou de brome, tandis que ces corps n'entrent dans les combinaisons que par 4 atomes ou des multiples de 4.

La nouvelle composition du picryle détruit cette anomalie, et ses chlorures et bromures se représentent par

$$C^{42}(H^{28}Cl^{2})O^{4}N^{2} \quad \text{et} \quad C^{42}(H^{26}Cl^{4})O^{4}N^{2},$$
$$C^{42}(H^{28}Br^{2})O^{4}N^{2} \quad \text{et} \quad C^{42}(H^{26}Br^{4})O^{4}N^{2}.$$

Le nitripicryle devient

$$C^{42}(H^{24}X^{3})O^{4}N^{2}; \quad X^{3} = 3N^{2}O^{4}.$$

Narcotine, cotarnine, acide opianique, etc.

Plusieurs formules ont été successivement proposées pour la narcotine. M. Liebig donna d'abord la formule

$$C^{40}H^{40}N^{2}O^{12},$$

à laquelle il substitua plus tard celle-ci :

$$C^{40}H^{40}N^{2}O^{15}.$$

M. Regnault la représenta ensuite par

$$C^{42}H^{44}N^{2}O^{13}.$$

Dans les deux premières, la somme de l'azote et de l'hydrogène n'est pas divisible par 4; dans la seconde et la troisième, le nombre des atomes d'oxygène est impair.

MM. Blith et Hoffmann trouvèrent plus tard à la narcotine la même composition centésimale que celle qui a été donnée par M. Regnault; mais M. Blith ayant analysé le sel chloroplatinique, il put fixer définitivement l'équivalent de cette base et déterminer sa formule, qui est

$$C^{46}H^{50}N^{2}O^{14}.$$

On sait que M. Wöhler a découvert une nouvelle base, la cotarnine, en oxydant la narcotine sous l'influence du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique. M. Blith l'a obtenue de son côté, en traitant la narcotine par le bichlorure de platine.

La cotarnine renfermerait, d'après M. Wöhler, $C^{26}H^{26}N^{2}O^{5}$, et d'après M. Blith, $C^{25}H^{26}N^{2}O^{6}$. La première offre un nombre impair d'atomes d'oxygène, et la seconde, un nombre impair d'atomes de carbone. M. Blith a encore découvert qu'il se forme, en même temps que la cotarnine, une autre base, la narcogénine, qui renferme $C^{36}H^{38}N^{2}O^{10}$, et qui peut ensuite se transformer en cotarnine.

Enfin, M. Wöhler a obtenu, par l'oxydation de la narcotine, deux nouveaux acides auxquels il attribue les formules suivantes :

Acide opianique, $C^{20}H^{18}O^{10}$; Acide hémipinique, $C^{10}H^{10}O^{6}$.

Dans ces deux composés, l'hydrogène n'est pas divisible par 4.

M. Blith a obtenu les mêmes acides, en traitant la cotarnine et la narcogénine par le bichlorure de platine.

Avec les formules que je viens de rapporter, il n'est pas facile de se rendre compte de la formation de ces produits, et de saisir les rapports qui les unissent.

M. Pelouze ayant eu l'obligeance de me remettre un très-bel échantillon d'acide opianique, je l'ai soumis à l'analyse, et voici les résultats que j'ai obtenus :

$0^{gr},350$ de matière ont donné 0,733 d'acide carbonique et 0,154 d'eau.

Ce qui fait, en centièmes :

		Calculé.	Trouvé.
C^{20}......	1500	57,15	57,10
H^{20}......	125	4,77	4,88
O^{10}	1000	38,08	38,02
	2625	100,00	100,00

La formule de M. Wöhler ne demande que 4,36 d'hydrogène. D'un autre côté, les analyses de MM. Wöhler et Blith ont toujours offert une quantité d'hydrogène qui s'accorde beaucoup mieux avec ma formule qu'avec la leur.

Pour saisir les rapports qui existent entre les acides opianique et hémipinique, il suffit de doubler la formule de ce dernier, et l'on voit aussitôt que l'acide opianique se transforme en acide hémipinique, en absorbant 2 atomes d'oxygène et en devenant bibasique.

J'ai déjà appelé l'attention des chimistes sur les acides monobasiques dont la capacité de saturation paraît augmenter au moyen de l'oxydation : ainsi, les hypophosphites PH^2M,O^2, monobasiques deviennent bibasiques en absorbant O (PHM^2,O^3 phosphites), et tribasiques en absorbant O^2 (PM^3,O^4 phosphates). On a aussi : formiates CHM,O^2, et carbonates CM^2,O^3; acétates et oxalates C^2H^3M,O^2 et C^2M^2O,O^3; dialurates et alloxanates $C^4N^2H^3MO^4$ et $C^4N^2H^2M^2O^5$; phénates et oxyphénates C^6H^5MO et $C^6H^4M^2O^2$, etc.

Si l'acide chlorhydrique, en devenant CHO, CHO^2, CHO^3 et CHO^4, ne change pas de capacité de saturation, la raison en est toute simple : c'est que ces acides ne renferment qu'un atome d'hydrogène.

Revenons à la cotarnine. La moyenne des formules de MM. Wöhler et Blith est $C^{25\frac{1}{2}}H^{26}N^2O^{5\frac{1}{2}}$. J'augmente le carbone et l'oxygène, et je propose la formule

$$C^{26}H^{26}N^2O^6.$$

Si M. Blith a trouvé trop peu de carbone, on peut l'attribuer à la présence de l'eau dans les combinaisons qu'il a analysées : car la cotarnine lui a donné 6,38 d'hydrogène, au lieu de 6,16 ; l'hydrochlorate, 5,7 et 5,77, au lieu de 5,35 ; le chlorure platinique, 3,65, au lieu de 3,25.

Ma correction admise, voici comment s'expliquent les transformations de la narcotine.

Sous une influence oxydante on a :

Narcotine...........	$C^{46}H^{50}N^2O^{14}$
Cotarnine...........	$C^{26}H^{26}N^2O^6$
Il reste....	$C^{20}H^{24}\ O^8$
	$-H^4 + O^2$
Acide opianique.....	$C^{20}H^{20}\ O^{10}$
	$+O^2$
Acide hémipinique....	$C^{20}H^{20}\ O^{12}$

D'un autre côté, la narcogénine se forme aussi par l'oxydation de la narcotine. La cotarnine et la narcotine peuvent donc s'unir et donner la narcogénine :

Narcotine.........	$C^{46}H^{50}N^2O^{14}$
Cotarnine.........	$C^{26}H^{26}N^2O^6$
2 éq. de narcogénine..	$C^{72}H^{76}N^4O^{20}$

On a encore, en oxydant 2 équivalents de narcotine :

2 équiv. de narcotine.....	$C^{92} H^{100} N^{8} O^{7}$
	$+ O^{6}$
2 équiv. de narcogénine...	$C^{72} H^{76} N^{4} O^{20}$
1 équiv. d'acide opianique.	$C^{20} H^{20} O^{10}$
2 équiv. d'eau...........	$H^{4} O^{2}$
	$C^{92} H^{100} N^{4} O^{32}$.

Depuis la publication de mes tableaux sur les combinaisons azotées, plusieurs nouveaux corps ont été découverts, et quelques formules ont été corrigées ; les voici :

Formules correspondant à 2 volumes.

Valéronitryle................	$C^{5} H^{9} N$
Valéracétonitryle..	$C^{13} H^{24} N^{2} O^{3}$
Chloracéthyphide...........	$C^{2} Cl^{3} Ph H^{2} O$
Acide bénique.....	$C^{15} H^{30} O^{2}$
Bénate d'ammoniaque.......	$C^{15} H^{33} N O^{2}$
Acide moringique........ ...	$C^{15} H^{28} O^{2}$
Moringate d'ammoniaque?....	$C^{15} H^{31} N O^{2}$
Acide allophanique..........	$C^{2} H^{4} N^{2} O^{3}$
Allophanate d'ammoniaque....	$C^{2} H^{7} N^{3} O^{3}$
Allophanate de méthyle......	$C^{3} H^{6} N^{2} O^{3}$
Allophanate d'éthyle........	$C^{4} H^{8} N^{2} O^{3}$
Allophanate d'amyle....... .	$C^{7} H^{14} N^{2} O^{3}$
Acide trigénique............	$C^{4} H^{7} N^{3} O^{2}$
Trigénate d'ammoniaque.....	$C^{4} H^{10} N^{4} O^{2}$.

On sait que M. Gerhardt avait cru devoir corriger les formules de la coumarine et de la nitrocoumarine, données par M. Delalande, et les remplacer par les suivantes :

Coumarine...........	$C^{9} H^{6} O^{2}$;
Coumarine nitrée.......	$C^{9} H^{5} N O^{4}$.

Un élève de l'école de Giessen, M. Bléibtreu, vient de reprendre les analyses de ces deux corps, et il est arrivé au résultat prévu par M. Gerhardt, dont il n'a pas daigné citer le nom dans cette circonstance.

Les analyses de la xyloïdine, faites par M. Pelouze et M. Buis-Ballot, ne s'accordaient pas avec mon hypothèse.

L'analyse de M. Pelouze a donné $C^{12}H^{19}NO^{22}$. Cette formule doit évidemment être doublée. Le ligneux et l'amidon renferment $C^{24}H^{40}O^{20}$; les combinaisons du sucre avec le sel marin et avec les bases le prouvent suffisamment, et la composition de la pyroxyline ne peut plus laisser de doute à cet égard; car, d'après M. Pelouze, sa formule doit se représenter par

$$C^{24}H^{34}N^{10}O^{22},$$

formule qui est indivisible si nous prenons des équivalents $C^{24}H^{17}N^{5}O^{22}$.

L'analyse de M. Buis-Ballot, qui ne me paraît pas être exacte, diffère trop de celle de M. Pelouze, pour que l'on puisse admettre qu'elles ont été faites, l'une et l'autre, sur le même produit. Cependant elle indique qu'il existe une autre xyloïdine dérivant encore d'une manière régulière de l'amidon.

On a donc, en faisant $N^2O^4 = X$, et en prenant la notation ordinaire :

Cellulose	$C^{24}H^{40}O^{20}$;
Xyloïdine ou amidon nitré.......	$C^{24}H^{38}XO^{20}$;
Amidon binitré..............	$C^{24}H^{36}X^2O^{20}$.

Quant à la pyroxyline, elle n'appartient plus au même type. L'équation suivante explique sa formation :

$$C^{24}H^{40}O^{20} + 5N^2H^2O^6 = C^{24}H^{34}X^5O^{22} + 3H^4O^2.$$

On sait que dans les substitutions normales opérées par l'acide nitrique, il se dégage autant de fois H^4O^2, que l'on a employé de fois $N^2H^2O^6$: ainsi

$$C^{12}H^{12} + N^2H^2O^6 = C^{12}H^{10}X + H^4O^2,$$
Benzine.

$$C^{20}H^{16} + 2N^2H^2O^6 = C^{20}H^{12}X^2 + 2H^4O^2,$$
Naphtaline.

$$C^{20}H^{16} + 3N^2H^2O^6 = C^{20}H^{10}X^3 + 3H^4O^2,$$

$$C^{12}H^{12}O^2 + 3N^2H^2O^6 = C^{12}H^6X^3 + 3H^4O^2.$$
Ac. phénique.

Dans ces exemples, on peut dire que le type primitif n'a pas été détruit par la substitution. Il n'en est plus de même lorsqu'on traite l'essence d'amandes amères par l'acide nitrique; car $C^{14} H^{12} O^2$ donne $C^{14} H^{10} XO^4$.

Il y a, dans ce cas, deux réactions successives. Il se forme d'abord de l'acide benzoïque $C^{14} H^{12} O^4$; celui-ci éprouve ensuite une substitution régulière et se transforme en acide nitrobenzoïque. Ce dernier dérive donc, non de l'essence d'amandes amères, mais de l'acide benzoïque.

Il en est de même pour la pyroxyline, qui ne dérive pas du ligneux. En effet, l'on sait que le ligneux, sous l'influence de certains acides, peut absorber 2 atomes d'eau; on a d'abord

Ligneux... $C^{24} H^{40} O^{20} + H^4 O^2 =$ glucose ou un isomère;
Glucose... $C^{24} H^{44} O^{22} + 5N^2 H^2 O^6 = C^{24} H^{34} X^5 O^{22} + 5H^4 O^2$.

Ainsi la pyroxyline dérive du glucose ou d'un isomère, et non du ligneux.

La formule précédente, ainsi que celle des combinaisons dont j'ai parlé dans ce Mémoire, doivent se diviser en deux; l'on a donc :

Quinine	$C^{19} H^{22} N^2 O^2$
Cinchonine..............	$C^{19} H^{22} N^2 O$
Morphine...............	$C^{17} H^{19} N O^3$
Quinoléine..............	$C^9 H^7 N$
Lophine................	$C^{23} H^{16} N^2$
Picryle...............	$C^{21} H^{15} N O^2$
Picryle trinitré...........	$C^{21} H^{12} N^4 O^8$.
Narcotine...............	$C^{23} H^{25} N O^7$
Cotarnine	$C^{13} H^{13} N O^3$
Narcogénine	$C^{18} H^{19} N O^5$
Acide opianique	$C^{10} H^{10} O^5$
Opianate d'ammoniaque ...	$C^{10} H^{13} N O^5$
Acide hémipinique	$C^{10} H^{10} O^6$
Hémipinate d'ammoniaque.	$C^{10} H^{16} N^2 O^6$

Amidon	$C^{12}H^{20}O^{10}$
Amidon nitré	$C^{12}H^{19}NO^{12}$
Amidon binitré	$C^{12}H^{18}N^{2}O^{14}$
Pyroxyline	$C^{12}H^{17}N^{5}O^{27}$.

Ajoutons la conine. M. Ortigosa la représente par $C^{16}N^{2}H^{32}$; mais les analyses donnent exactement H^{30}. Je m'en tiens à l'expérience : Hydrogène trouvé, 12,0 ; $H^{30} = 12,0$; $H^{32} = 12,6$. La formule est donc

$$C^{8}NH^{15}.$$

RECHERCHES

Sur l'arc voltaïque et sur l'influence du magnétisme sur les corps qui transmettent le courant discontinu ;

PAR M. LE PROFESSEUR DE LA RIVE.

(Communiqué par l'auteur.)

M. de la Rive a communiqué à la Société royale de Londres, le 19 novembre 1846, le Mémoire dont on vient de lire le titre. Nous l'insérerons en entier dans notre recueil, dès qu'il aura paru dans les *Transactions philosophiques*. Il ne nous est permis, pour le moment, que d'en donner un extrait abrégé.

L'auteur décrit avec assez de détail, dans la première partie de son Mémoire, les phénomènes divers que présente l'arc voltaïque, quand on le produit soit dans le vide, soit dans l'air ou l'hydrogène, et quand on emploie pour électrodes des pointes ou des plaques conductrices de différente nature. Il étudie les transports qui ont lieu d'un pôle à l'autre, et les différences qui résultent de ce que c'est une plaque ou une pointe qui sert d'électrode positif ou négatif. Enfin, il décrit les apparences lumineuses variées que produit l'emploi d'électrodes de différente nature, et

la lueur constamment bleuâtre qui remplit, dans tous les cas, la cloche dans laquelle se fait l'expérience.

Un fait important que signale M. de la Rive, c'est celui de la production dans l'air raréfié, aussi bien que dans l'air ordinaire, d'un anneau coloré sur la plaque de platine qui sert d'électrode positif. Cet anneau provient évidemment d'une oxydation du platine, qui semble avoir lieu avec plus de facilité dans l'air raréfié que dans un air plus dense. Peut-être l'arc voltaïque détermine-t-il, dans l'air qu'il traverse, la production de l'ozone décrite par M. Schœnbein, substance dont l'action sur le platine est bien connue.

Dans la seconde partie de son Mémoire, l'auteur s'occupe de l'influence d'un fort électro-aimant sur l'arc voltaïque; il décrit les modifications remarquables qu'exercent sur la longueur, la forme et même la nature de l'arc, la présence très-rapprochée de l'électro-aimant, et l'aimantation même des électrodes quand ils en sont susceptibles. Il insiste surtout sur un bruit très-particulier que produit l'arc lumineux, quand il est sous l'influence du magnétisme, bruit qui varie dans sa nature et dans son intensité avec la nature, la forme et la température des électrodes. C'est tantôt un sifflement aigu, tantôt une série de petites détonations.

La troisième partie du Mémoire est consacrée à l'étude d'un phénomène remarquable, que présentent tous les corps conducteurs traversés par des courants électriques discontinus, quand ils sont sous l'influence d'un fort électro-aimant. Ils font entendre un son très-prononcé, analogue à celui que rend la roue dentée de Savart. Des barreaux prismatiques de plomb, de bismuth, d'étain, etc., de 2 centimètres d'équarrissage sur 30 de longueur, placés dans la direction des pôles d'un électro-aimant ou dans une direction perpendiculaire, rendent ce son d'une manière très-prononcée. Un cylindre de mercure, logé dans un tube

de verre d'une dimension semblable à celle des barreaux, le rend également. Des fils tournés en hélice autour d'un cylindre de bois et des tubes de différents métaux donnent lieu au même phénomène avec encore plus de force. Enfin, l'action d'une hélice peut remplacer celle de l'électro-aimant, et déterminer, dans un conducteur traversé par des courants électriques discontinus, la production d'un son qui n'a pas lieu sans cette action.

M. de la Rive est amené, par différentes considérations que nous ne pouvons rapporter ici, à admettre que le phénomène dont il s'agit est moléculaire, d'où résultent les deux principes suivants :

Le premier, que le passage du courant modifie, même dans les corps solides, l'arrangement des particules.

Le second, que l'action du magnétisme modifie également la constitution moléculaire de tous les corps.

Ce second principe a été démontré par M. Faraday pour les corps transparents, en employant comme *réactif* (s'il est permis d'employer ce terme, qui exprime bien l'idée) la lumière polarisée. M. de la Rive le démontre pour les corps opaques conducteurs, en remplaçant la lumière polarisée par le courant électrique discontinu.

Il est difficile, dans l'état actuel de la science, de se faire une idée juste de la nature des modifications moléculaires dont il est question. La seule remarque assez frappante qu'on puisse faire, c'est que l'influence du magnétisme sur tous les corps conducteurs semble consister à leur imprimer, tant qu'elle dure, une constitution moléculaire analogue à celle que possède naturellement le fer, car elle développe chez eux la propriété de rendre, quand ils sont traversés par des courants discontinus, des sons identiques à ceux que rendent, quand ils transmettent ces mêmes courants, mais sans avoir besoin de l'action d'un aimant, le fer et les autres corps magnétiques.

NOTE SUR L'ACIDE PHÉNIQUE NITROBICHLORÉ ;

PAR MM. AUG. LAURENT ET DELBOS.

Nous avons obtenu cet acide en faisant passer un courant de chlore dans la portion de l'huile de houille dont le point d'ébullition varie de 180 à 200 degrés, et en la traitant ensuite par l'acide nitrique; le produit brut a été d'abord lavé avec un peu d'eau, puis neutralisé par l'ammoniaque. Pour séparer le sel ammoniacal des matières brunes qui l'accompagnaient, on l'a fait bouillir avec de l'eau, et filtré; la dissolution neutralisée par l'acide nitrique a donné par le refroidissement des cristaux d'acide phénique nitrobichloré. Pour purifier celui-ci, on l'a soumis à plusieurs cristallisations successives dans l'alcool.

Cet acide est jaune, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther; chauffé brusquement, en vase clos, il se décompose avec dégagement de lumière.

Il cristallise en prismes obliques à base rhombe; les pans font entre eux un angle de 88 degrés, et la base est inclinée sur les pans de 108° 20′ à 108° 30′. Dans l'acide phénique bromobinitré, l'inclinaison des pans est de 106° 30′, et celle de la base sur les pans est de 98° 30′.

Les acides nitrés et chlorés de la série phénique, ainsi que quelques-uns de leurs sels de potasse ou d'ammoniaque, cristallisent en prismes droits, dont les angles varient de 108 à 110 degrés. Dans les deux acides précédents, le système cristallin n'est plus le même, et néanmoins on retrouve dans l'un l'angle de 108, et dans l'autre celui de 106 degrés.

I. $0^{gr},250$ de matière m'ont donné 0,318 d'acide carbonique et 0,035 d'eau.

II. $0^{gr},200$ ont donné 0,270 de chlorure d'argent renfermant 0,066 de chlore.

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé.
C^{12}..........	900,0	34,61	34,70
H^{6}..........	37,5	1,44	1,55
Cl^{4}..........	885,0	34,04	33,00
N^{2}..........	175,0	6,73	
O^{6}..........	600,0	23,18	
	2597,5	100,00	

Sel de potasse.

Il cristallise en lamelles très-éclatantes qui donnent, par réflexion, deux couleurs différentes. Vues sous un certain angle, elles sont d'une belle couleur cramoisie; mais vues sous un autre, elles ont un reflet jaune d'or. Ce sel paraît être anhydre. D'après une expérience, faite seulement sur 0,150, il renfermerait 18,5 de potasse; la formule

$$C^{12}Cl^{4}N^{2}O^{6}H^{4}K$$

en exige 19,2.

Sel d'ammoniaque.

Il cristallise en belles aiguilles rouge-orangé; chauffé avec précaution, il se sublime en partie sans décomposition.

$0^{gr},200$ ont donné 0,255 de chlorure d'argent, ce qui fait 31,2 pour 100 de chlore.

La formule

$$C^{12}H^{6}Cl^{4}N^{2}O^{6} + H^{6}N^{2}$$

exige 31,5.

Si l'on veut savoir quel est le corps qui a donné naissance à l'acide que nous venons de décrire, il suffira d'opérer des substitutions inverses. Cet acide est jaune, il se décompose avec dégagement de lumière, il a été obtenu par l'acide nitrique; donc l'azote qu'il renferme est à l'état d'acide hypoazotique. Remplaçons celui-ci, ainsi que le chlore, par leur équivalent en hydrogène, et

nous aurons la composition de l'acide phénique :

Acide phénique........ $C^{12}H^{12}O^{2}$,
Acide nitrobichloré..... $C^{22}H^{8}Cl^{4}XO^{2}$ ($X = N^{2}O^{4}$);

ou bien, avec les formules à 2 volumes,

$C^{6}H^{6}O$ et $C^{6}H^{3}Cl^{2}XO$.

EXAMEN D'UN CALCUL URÉTRAL D'UN BŒUF;

PAR M. LASSAIGNE.

Ce calcul, d'une couleur jaunâtre et d'un aspect nacré à la surface, avait une forme conique assez irrégulière; il était contenu dans un petit kyste muqueux dont les parois, d'une épaisseur de 1 millimètre environ, étaient assez résistantes et ne pouvaient être déchirées par une traction moyenne (1).

Scié en travers, il a présenté des couches superposées au centre desquelles existait pour noyau un petit calcul sphérique, du volume d'un grain de millet, d'une couleur jaunâtre, et comme doré à sa surface. La poussière provenant de cette division, recueillie, a été soumise à l'analyse chimique. Chauffée dans un petit tube de verre, elle a laissé d'abord dégager de l'eau qui a ruisselé sur les parois du tube, puis elle a bruni en exhalant une odeur empyreumatique de corne brûlée qui a fait passer *au bleu* le papier rouge de tournesol. Le résidu gris-noirâtre, resté au fond du tube, a été calciné ensuite au contact de l'air sur une lame de platine, à la flamme d'une lampe à alcool; il a blanchi entièrement sans émettre aucune odeur sensible.

Les résultats qu'on a obtenus, en analysant ce résidu fixe dissous par l'acide azotique faible, ont démontré que ce calcul offre la même composition que ceux qui se rencon-

(1) Ce calcul urétral nous a été remis par M. Boussingault.

rent plus fréquemment dans la vessie du même animal, ainsi que nous l'avons reconnu plusieurs fois. Notre examen nous a permis de conclure que ce calcul contenait sur 100 parties, savoir :

Carbonate de chaux	87,8
Carbonate de magnésie	1,5
Sous-phosphate de chaux .... (traces).	0,0
Mucus .... } Eau et principes urinaires indéterminés.. .. }	10,7
	100,0

Déjà M. Girard, ancien directeur de l'école d'Alfort, avait constaté dans l'urètre du bœuf la formation de petits calculs semblables à celui qui a été remarqué par M. Boussingault.

Congélation du mercure en trois secondes, en vertu de l'état sphéroïdal, dans un creuset incandescent.

[Extrait d'une Lettre de M. FARADAY à M. *Boutigny* (d'Évreux)].

..... J'ai fait une expérience que je ne trouve pas dans votre ouvrage, quoiqu'il y en ait une qui s'en rapproche et qui a été faite par M. Dumas; elle est décrite à la page 102. Il m'a été possible, en vertu de l'état sphéroïdal, de congeler du mercure avec la plus grande facilité dans un creuset rouge de feu. J'ai d'abord fait rougir un creuset en platine et l'ai maintenu à cette température; j'y ai introduit de l'éther, puis de l'acide carbonique solide, et enfin j'ai plongé dans le mélange à l'état sphéroïdal une capsule métallique contenant environ 31 grammes de mercure, qui s'est solidifié au bout de deux ou trois secondes. *Il a paru très-étrange que du mercure plongé dans un creuset rouge de feu ait pu en sortir* CONGELÉ.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — JANVIER 1846.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	763,05	— 7,8		761,59	— 5,3		760,51	— 3,7		759,24	— 6,4		— 3,7	— 7,9	Beau..................	N. E.
2	755,91	— 6,6		753,95	— 3,6		753,26	— 3,6		752,28	— 6,0		— 2,8	— 6,8	Beau..................	E.
3	749,47	— 0,9		749,27	+ 1,3		750,02	+ 3,6		753,52	+ 2,8		+ 4,9	— 5,2	Nuageux...............	E.
4	755,78	+ 2,3		755,56	+ 4,6		755,47	+ 4,4		755,93	+ 4,8		+ 5,0	+ 1,4	Quelq. goutt. de pluie	S. E.
5	756,90	+ 4,3		756,23	+ 7,4		756,41	+ 8,2		757,70	+ 3,8		+ 8,6	+ 3,6	Éclaircies............	E. S. E.
6	759,26	+ 6,1		758,99	+ 7,8		759,22	+ 8,5		760,81	+ 7,1		+ 8,8	+ 2,4	Brouillard............	S. E.
7	761,16	+ 4,2		760,27	+ 5,6		759,73	+ 6,2		759,69	+ 4,8		+ 6,7	+ 3,9	Couvert...............	S. O.
8	760,18	+ 2,0		759,81	+ 2,7		760,11	+ 4,1		762,20	+ 2,6		+ 4,8	+ 1,8	Couvert...............	S. E.
9	764,77	+ 2,1		764,94	+ 1,8		764,76	+ 0,9		764,89	+ 1,6		+ 3,4	+ 1,7	Couvert...............	E.
10	764,36	— 0,6		763,91	+ 1,2		762,93	+ 1,6		762,60	— 1,1		+ 1,7	— 0,8	Très-beau	E. N. E.
11	761,67	— 3,7		761,10	— 3,4		760,26	— 3,0		759,54	— 3,9		— 1,9	— 3,8	Couvert...............	E. S. E.
12	757,37	— 0,8		756,23	+ 1,2		755,09	+ 2,4		754,61	+ 2,0		+ 2,5	— 3,4	Couvert...............	E.
13	755,47	+ 1,4		755,38	+ 5,3		755,12	+ 4,8		756,30	+ 1,6		+ 6,0	+ 0,8	Beau..................	E. S. E.
14	758,16	— 1,0		758,15	+ 1,3		758,30	+ 3,7		759,08	+ 0,8		+ 3,8	— 1,3	Brouillard épais......	E.
15	759,74	— 1,4		759,31	+ 3,0		758,74	+ 4,2		758,64	— 0,9		+ 4,5	— 1,7	Beau..................	E. S. E.
16	758,04	+ 1,3		757,50	+ 2,8		757,25	+ 3,6		757,90	+ 3,1		+ 3,7	— 0,2	Couvert...............	E. S. E
17	758,45	+ 2,1		758,38	+ 3,0		758,50	+ 2,8		758,72	+ 1,1		+ 3,6	+ 1,6	Couvert...............	E.
18	758,46	+ 0,2		758,51	+ 0,3		758,46	+ 0,4		759,03	— 0,7		— 0,4	— 0,3	Pluie fine............	N. N. E.
19	760,59	— 2,8		760,10	— 1,2		759,74	0,0		759,59	— 1,3		— 3,1	0,0	Éclaircies............	N.
20	759,16	— 0,3		758,58	+ 1,3		758,55	+ 1,6		758,67	— 2,0		+ 1,8	— 2,3	Assez beau............	E.
21	757,63	— 2,4		756,85	0,0		756,50	+ 0,2		756,07	0,0		+ 0,2	— 2,9	Nuageux...............	S. E.
22	754,79	+ 1,2		754,03	+ 2,8		752,95	+ 2,6		752,70	— 0,4		+ 3,2	— 0,4	Couvert...............	S. S. E
23	751,63	— 0,3		751,52	+ 4,4		751,61	+ 6,3		752,70	+ 4,4		+ 6,8	— 1,7	Nuageux...............	S. S. E.
24	751,45	+ 4,4		748,95	+ 8,3		746,36	+ 6,6		748,64	+ 7,8		+ 7,9	+ 3,6	Couvert...............	S.
25	748,41	+ 6,5		748,66	+ 9,5		749,07	+ 9,2		748,45	+ 5,7		+ 9,4	+ 5,6	Nuageux...............	S. O. violent.
26	743,75	+ 7,5		747,18	+10,2		749,86	+10,0		748,49	+ 8,6		+ 9,3	+ 5,5	Très-nuageux..........	O. fort.
27	748,56	+ 9,9		748,54	+ 9,5		746,23	+ 9,2		745,89	+10,6		+10,8	+ 8,0	Couvert...............	S. O.
28	742,58	+ 8,8		742,78	+10,1		741,59	+ 8,0		745,38	+ 5,8		+10,5	+ 8,7	Quelques nuages.......	S. O. fort.
29	744,47	+ 4,6		743,43	+ 6,5		741 91	+ 6,2		740,89	+ 5,5		+ 6,3	+ 3,4	Couvert...............	S. S. O.
30	743,76	+ 3,4		744,82	+ 6,1		745,61	+ 7,6		746,78	+ 3,6		+ 7,6	+ 3,4	Beau..................	O. N. O.
31	746,04	+ 3,2		745,90	+ 4,6		745,70	+ 3,8		746,10	+ 2,7		+ 4,6	+ 1,9	Couvert...............	O.
1	759.08	+ 0,5		758,48	+ 2,4		758,24	+ 3,0		758,89	+ 1,4		+ 3,7	— 0,6	... Moy. du 1[er] au 10	Pluie en cent.
2	756,71	+ 0.5		758,32	+ 1.4		758,00	+ 2.1		758,21	0,0		+ 2,1	— 1,1	... Moy. du 11 au 20	Cour. 4,725
3	748,46	+ 4,3		748,42	+ 6.5		747,04	+ 6,3		748,37	+ 4 9		+ 7,0	+ 3 2	... Moy. du 21 au 31	Terr. 3,885
	[illegible]	[illegible]		754,88	+ 5,8		[illegible]	[illegible]		[illegible]	[illegible]		[illegible]	[illegible]	... Moyennes du mois......	[illegible]

SUR DIVERS PHÉNOMÈNES D'INDUCTION;

PAR M. LE PROFESSEUR ÉLIE WARTMANN.

TROISIÈME MÉMOIRE (1).

VIII. — L'INDUCTION ÉLECTROMAGNÉTIQUE AFFECTE-T-ELLE LES RADIATIONS LUMINEUSES AUTREMENT QU'EN FAISANT TOURNER LEUR PLAN DE POLARISATION?

80. M. Faraday a récemment fait connaître qu'une rotation est imprimée au plan de polarisation de rayons lumineux transmis par divers milieux, lorsque ceux-ci sont le siége d'une induction électro-magnétique suffisante (2). J'ai montré que les radiations calorifiques polarisées se comportent d'une manière toute semblable (3). Ces effets sont-ils limités aux cas dans lesquels ils ont été reconnus? L'action de l'aimant sur les fluides, ou plutôt sur les corps diaphanes et diathermanes, ne serait-elle pas capable d'imprimer à la lumière et au calorique d'autres modifications inaperçues jusqu'à présent? Poser ces questions, c'est indiquer un champ illimité à explorer. Je me bornerai à décrire les essais que j'ai tentés sur les raies du spectre dont

---

(1) Communiqué à la Société vaudoise des Sciences naturelles, le 20 mai 1846 (*Bulletins*, tome II, pages 58, 61, 70, 75 et 98). Il fait suite à ceux qui ont été publiés dans les *Archives de l'Électricité*, tome IV, page 34; tome V, page 440; et dans les *Annales de Chimie et de Physique*, tome XIX, page 257.

(2) *Philosophical Transactions*, 1845.

(3) L'*Institut*, du 6 mai 1846, n° 644. M. Ruhmkorff a répété dernièrement mes expériences. Il polarise et analyse la chaleur avec des prismes de Nichol de grandes dimensions. L'induction s'obtient à l'aide d'une de ces doubles hélices destinées à reproduire les phénomènes découverts par M. Faraday, et sur lesquelles M. Biot a lu un Rapport très-favorable à l'Institut. Suivant que le magnétisme est engendré dans ce puissant appareil, ou que le circuit voltaïque est ouvert, la déviation de l'aiguille rhéométrique varie de *plusieurs* degrés. (1er octobre.)

l'étude peut être faite avec des procédés de mesure rigoureux, et dont la théorie est intimement liée à celle de la lumière.

81. J'avais reconnu depuis longtemps que la production des raies, leur direction, leur nombre et leur distribution ne sont pas affectés par la présence d'un aimant en contact avec le prisme. J'ai répété ces essais en induisant du magnétisme dans divers milieux à travers lesquels le faisceau lumineux devait passer.

82. Mon prisme, dû plus beau flint, a été travaillé par Fraunhofer. Son angle réfringent est de $45^\circ\,4'\,20''$.

83. Les corps diaphanes soumis à l'induction ont été les suivants : parmi les gaz, l'air et l'acide nitreux sec ou humide; ils étaient renfermés dans un tube de verre, long de $0^m,220$, large de $0^m,018$ et clos par des glaces parallèles. Parmi les liquides, on a opéré sur l'eau, l'alcool, la térébenthine rectifiée, le sirop de sucre et une solution aqueuse d'alun ferrugineux; on les disposait dans un tube de verre long de $0^m,180$ sur $0^m,008$ de diamètre. Enfin, parmi les solides, on a choisi un flint très-pur, en forme de prisme carré droit, de $0^m,170$ de long et $0^m,0195$ de côté.

84. Les raies s'observaient dans une chambre obscure, à 6 mètres de l'ouverture du volet, avec un excellent chercheur de comètes de Cauchoix. Cet instrument a $0^m,069$ d'ouverture réduite et $0^m,66$ de distance focale; on l'employait avec une amplification de sept fois.

85. La lumière lancée horizontalement par un héliostat à miroir étamé ou noirci, ou empruntée à une lampe, était polarisée plus ou moins complétement par réflexion ou par son passage dans un prisme de Nichol. Un second prisme semblable servait d'analyseur.

86. L'électro-aimant est formé d'un fer à cheval, en fer très-doux pesant $12^{kil},5$ autour duquel est enroulé un fil de cuivre bien recuit, de $0^m,003$ de diamètre et $70^m,08$ de long. Cet appareil soulève facilement 312 kilogrammes

On le mettait en activité avec une pile de Bunsen de 20 à 40 couples. En outre, on augmentait, suivant les cas, son énergie en couchant sur ses pôles la grosse hélice (3) dont les trois fils étaient joints bout à bout, ou un tube de fer doux contenant les milieux transparents à induire; quelquefois même, l'enveloppe de fer avec le corps diaphane étaient placés dans le creux de l'hélice.

87. Quels qu'aient été le degré de polarisation du faisceau lumineux et l'intensité des forces magnétiques développées, *les raies du spectre* produit par les rayons du soleil ou d'une source artificielle *n'ont présenté aucun changement appréciable*. Leur nombre et leur distance, variables avec la nature de la lumière et avec celle des prismes, n'ont pas été modifiés par le nouvel arrangement moléculaire qu'engendre l'induction.

IX. — L'induction statique ou dynamique a-t-elle quelque influence sur les affinités chimiques?

88. Les affinités chimiques ont avec les forces électriques une connexion très-grande. On n'a pas encore résolu le problème de leur dépendance réciproque, parce que ce problème n'a point été envisagé sous toutes ses faces. En admettant, avec la plupart des physiciens, que l'influence magnétique se fasse sentir aux fluides impondérables d'une manière médiate, par un dérangement ou par un équilibre nouveau et forcé dans la constitution du milieu traversé par ces fluides, il devient intéressant d'examiner si ce dérangement s'étend au jeu de l'affinité, s'il peut l'exalter ou le diminuer. Les expériences suivantes ont été divisées dans ce but.

89. Entre les branches de l'électro-aimant (86), on a disposé un voltamètre à lames de platine, dans lequel on a électrolysé de l'eau acidulée. Le courant voltaïque pouvait, à volonté et par une disposition très-simple, animer aussi

l'aimant et développer un pôle nord ou sud à l'une quelconque de ses extrémités. Le produit de la décomposition dans un temps donné s'évaluait par l'hydrogène recueilli toujours sur le même électrode. Or, quels que fussent le sens et l'intensité du magnétisme engendré, ainsi que la position du voltamètre en dedans ou en dehors des branches polaires, le volume du gaz est demeuré le même (1).

90. Il en a été encore ainsi lorsqu'on a remplacé l'électro-aimant par la grosse hélice (3), dans le creux de laquelle le voltamètre était logé.

91. Pour répondre à l'objection que l'influence de l'aimant ne se fait point assez sentir sur les lames de platine, j'ai construit deux nouveaux voltamètres, *Pl. II, fig.* 1 et 3, dans lesquels les électrodes sont des prismes de fer doux, dorés par voie galvanique, et que je magnétise en les plaçant sur des surfaces polaires du gros aimant (86) revêtues d'une très-mince feuille isolante de mica. Dans l'un de ces appareils, les prismes ont $0^m,030$ de côté; leur distance est de $0^m,085$ à l'extérieur et de $0^m,006$ seulement à l'intérieur, à cause d'un prolongement latéral ajouté à l'un des prismes. Dans l'autre voltamètre, les électrodes sont des cylindres de fer doux de $0^m,021$ de diamètre, séparés par un intervalle de $0^m,030$. Des épreuves réitérées, faites avec des piles de force variable, en recueillant, tantôt les deux gaz, tantôt l'hydrogène seul, et en décomposant de l'eau acidulée ou alcaline, ont mené invariablement aux mêmes résultats.

92. Mais, dira-t-on, le courant électrique qui donne à l'aimant sa puissance est un courant fermé et incapable d'exercer aucune action sur l'électrolyte qui ne se trouve pas dans son circuit. Afin de détruire cette difficulté, j'ai substitué de l'électricité de tension à celle de courant. Un

(1) J'ai appris de M. le professeur Grove, que des expériences semblables et encore inédites l'avaient conduit au même résultat. (1er octobre.)

quatrième voltamètre, *fig.* 3, a été construit de telle sorte que l'isolement le plus parfait existât entre ses pôles. En arrière de ceux-ci, contre les parois du vase de verre, j'ai fixé deux lames de platine dont une moitié plongeait verticalement de $0^m,03$ dans le liquide à décomposer, tandis que l'autre se continuait au dehors en une languette horizontale terminée par une boule. Un épais revêtement de cire sur le pourtour du voltamètre empêchait toute communication électrique entre ces lames, excepté à travers le liquide. On a mesuré avec soin l'hydrogène produit dans l'unité de temps par l'électrolyse de l'eau acidulée. La quantité de gaz n'a pas varié lorsqu'on a mis en relation avec le conducteur d'une forte machine électrique (dont le plateau a 3 mètres de circonférence), l'une des lames de platine, l'autre communiquant avec le sol, ou qu'on a employé ces lames à réunir les armatures d'une batterie de trois grands bocaux de Leyde, maintenue incessamment chargée. Le sens du courant analyseur a été changé sans que l'effet ait été modifié.

93. On peut conclure des expériences précédentes, que l'*induction statique ou dynamique n'influe pas sur les actions chimiques engendrées par l'électricité.*

X. — Les aimants sont-ils capables de produire des actions chimiques?

94. Le sujet que j'ai abordé dans le précédent paragraphe a trop de rapports avec la question si controversée des actions chimiques produites par les aimants et par le magnétisme terrestre, pour que je ne dusse pas lui consacrer quelques expériences spéciales. La plupart des observateurs qui s'en sont occupés n'ont fait usage que d'aimants d'une puissance médiocre. J'ai profité des électro-aimants de grande énergie qui étaient à ma disposition pour contrôler leurs recherches, persuadé qu'à une force très-intense devaient correspondre des effets décisifs et considérables.

D'autres circonstances ont jeté de l'incertitude sur les conclusions mentionnées par les auteurs ; on n'a pas tenu compte des rapports entre les surfaces qui étaient le siége de l'action à mesurer, ni des différences de température, de densité et de composition des liquides qu'on employait. J'ai cherché à me garder de ces causes d'erreur et à obtenir des résultats concluants à l'aide d'essais nombreux et d'une durée suffisante.

95. Je me suis procuré des cylindres de fer doux pris à la même barre et ayant une hauteur d'environ $0^{m},027$ sur $0^{m},02$ de largeur. On a disposé quatre verres à boire, *fig.* 4 à 7, de telle sorte que le plan de leur axe coïncidât avec celui du méridien magnétique, et quatre autres orientés dans une direction perpendiculaire. Après avoir versé dans chacun d'eux une dissolution de sulfate de cuivre en couches d'égale profondeur, on y a plongé centralement un cylindre de fer. La face supérieure non submergée de ces cylindres a été placée sous le pôle d'un aimant en fer à cheval. On comprend que les quatre aimants, dont le plus fort supportait environ 40 kilogrammes (56), étaient distribués l'un nord-sud, l'autre sud-nord, le troisième est-ouest, et le quatrième ouest-est par rapport au pôle nord magnétique de la terre : ils étaient séparés de manière à ne pas s'influencer réciproquement. Au bout de quinze heures, les dépôts de cuivre sur chaque cylindre ont présenté partout le même aspect et la même consistance. La balance a prouvé qu'ils étaient tous très-sensiblement égaux en poids ; les minimes différences trouvées, et qui atteignent à peine à 1 ou 2 millièmes de la quantité totale de cuivre réduit, s'expliquent par l'inégalité de développement et de netteté des surfaces des huit cylindres. L'essai a été répété un grand nombre de fois avec des dissolutions cuivriques plus ou moins pures et plus ou moins concentrées, sans que le résultat général ait varié.

96. Je citerai encore l'expérience suivante, qui a con-

duit aux mêmes conclusions. Douze cylindres de fer, *fig.* 8, ont été distribués deux à deux, dans six vases distincts renfermant une dissolution d'alun ferrugineux aussi neutre que possible. Les paires de cylindres du deuxième, du troisième, du quatrième et du cinquième vase ont été mises en contact avec les pôles de quatre électro-aimants, dont le premier a déjà été décrit (86); le second supporte 60 kilogrammes, le troisième au moins 40, et le dernier plus de 280. Ils étaient, du reste, disposés comme dans le cas précédemment décrit (95), et leurs pôles étaient revêtus d'une lamelle de mica : enfin, on a fait passer le courant d'une batterie de quarante paires de Bunsen, de manière qu'il décomposât le liquide en franchissant l'intervalle de chaque couple de cylindres, et qu'en même temps il animât les électro-aimants. Ce courant allait du nord au sud entre les cylindres du premier vase non magnétisés, puis du nord au sud entre ceux du second vase et dans l'axe des spires de l'électro-aimant; ensuite de l'ouest à l'est et de l'est à l'ouest à travers le liquide et les axes des aimants du troisième et du quatrième vase, du sud au nord entre les cylindres et dans l'axe de l'aimant du cinquième; enfin, du sud au nord dans le dernier vase, entre ses cylindres, éloignés de toute atmosphère magnétique. Des pesées, faites avec des balances très-délicates, ont montré que les dépôts d'oxyde de fer contre les cylindres négatifs n'ont nullement été influencés par le magnétisme. Le poids moyen de ces dépôts, estimé après les avoir portés à une température de plus de 100 degrés, était de $1^{gr},3$.

97. Les physiciens qui ont traité la question de l'influence des aimants ont souvent confondu leur prétendu rôle dans les actions chimiques avec celui qu'ils exercent dans des phénomènes d'arrangements moléculaires et de cristallisation. Je crois avoir prouvé que leur influence est nulle dans le premier cas, mais je ne nie point qu'elle existe dans le second. Tout changement dans la disposition des

particules d'un corps doit être influencé par l'ai[r] s'il est accompagné d'un dégagement d'électricité dyn[a]mique, circonstance plus fréquente peut-être qu'on ne l[e] croit généralement (1).

98. Mes expériences, nouvelles par leur disposition e[t] par la force des aimants employés, infirment donc l'opinion de Von Arnim (2), de J.-W. Ritter (3), de Ludicke (4), de Maschmann (5), de Hansteen (6), de Schweigger (7), de Drobereizer (8), de Müller (9), de Kastner (10), de Fresnel (11), de Murray (12), de l'archevêque Rendu (13),

---

(1) Il faut toutefois faire une réserve pour les modifications d'équilibre moléculaire qu'entraînent les changements d'état. Ainsi la fusion des solides et la solidification des liquides ne mettent pas plus d'électricité en liberté que la vaporisation de l'eau pure ou la liquéfaction de vapeurs chimiquement neutres. On peut s'en convaincre en plaçant dans un tube de verre horizontal un cylindre de plomb dont les extrémités sont liées à celles du fil d'un bon rhéomètre, et en opérant la fusion du métal ou sa solidification par une élévation de température ou un refroidissement convenable. Une autre expérience consiste à remplir un creuset de platine de cire fondue, dans laquelle on met en suspension une grande quantité de plombagine. Au sein de cette masse conductrice, on plonge une tige de platine, isolée dans sa partie moyenne par une enveloppe de verre, et dont l'extrémité inférieure n'est à nu que sur une minime longueur. Le fil rhéométrique communiquant, d'une part, avec le creuset, de l'autre, avec la tête saillante de la tige, on peut fondre la cire ou la laisser se figer sans qu'il en résulte aucun courant.

(2) *Ideen zu einer Theorie des Magnetismus.* (*Gilbert's Annales,* tome III, page 59, tome V, page 394, tome VIII, page 279.)

(3) *Beiträge zu näkerer Kenntniss des Galvanismus,* tome II, page 55.

(4) *Gilbert's Annales,* tome IX, page 375. Cet observateur a, du reste, soutenu ensuite une opinion opposée. (*Gilbert's Annales,* tome XI, page 117.)

(5) *Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, tome XXXVIII, page 201.

(6) *Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, tome XXXVIII, page 206.

(7) *Jahrbücher,* tome XIV, page 84.

(8) *Jahrbücher,* tome XIV, page 84.

(9) *Kastner's Archiv.,* tome VI, page 448.

(10) *Kastner's Archiv.,* tome VI, page 448.

(11) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XV, page 219.

(12) *Philosophical Magazine,* novembre 1821. Ses conclusions sont inverses de celles de Maschmann et de Hansteen.

(13) *Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, tome XXXVIII, page 196.

ɔé Lartedeschi (1), d'Ampère (2) et de M. Hunt (3), qui, tous, ont revendiqué pour les aimants une puissance chimique. Elles s'accordent, au contraire, avec les résultats publiés par Steinhauser (4), Erman (5), Dulk (6), Wetzlar (7), Otto-Linné Erdmann (8), Berzelius (9), le marquis Ridolfi (10) et le chevalier Nobili (11).

(1) *Biblioteca italiana*, aprile 1829. L'auteur paraît avoir abandonné ses vues; il ne cite point ses propres expériences et ne mentionne pas même la puissance chimique des aimants dans son *Trattato del Magnetismo e della Elettricita;* Venise, 1845.

(2) Becquerel, *Traité de l'Électricité*, tome I, page 384. Il est à remarquer que plusieurs Traités spéciaux passent entièrement sous silence ces facultés supposées des corps magnétiques : tels sont les *Treatises on Electricity, Magnetism*, etc., du docteur Roget, dans la *Library of useful Knowledge;* le *Manual of Electricity and Magnetism*, dans le *Cabinet Cyclopædia de Lardner*, etc.

(3) *Philosophical Magazine*, janvier 1846. *Voyez*, pour plus de détails, *Researches on the influence of Magnetism and voltaïc Electricity on Crystallisation and other conditions, of* Matter, dans les *Memoirs of the Geological Survey of Great-Britain*, tome I; Londres, 1846. M. Hunt signale lui-même une contradiction entre les divers résultats qu'il a obtenus avec des fils de fer supportés par les pôles d'un aimant et soumis à une attaque chimique. Il trouve que, dans une solution de cristaux de Vénus, le cuivre se réduit en plus grande abondance autour du pôle nord, tandis que, dans l'eau acidulée, le volume d'hydrogène mis en liberté est toujours plus considérable au pôle sud. Von Arnim, à la fin du siècle dernier, prétendait que le pôle nord d'un aimant s'oxyde plus dans l'eau que le pôle sud. Ritter soutint plus tard l'avis opposé; mais, malgré sa promesse, il ne publia jamais la suite de ses recherches, d'où l'on peut inférer qu'il reconnut son erreur et l'égale indifférence des extrémités d'un aimant.

(4) Steinhauser, de Halle, employait un très-puissant magasin magnétique. (*Gilbert's Annales*, tome XIV, page 125.)

(5) *Gilbert's Annales*, tome XXVI, page 139.

(6) Dulk expérimentait à Kœnigsberg avec un aimant qui supportait 25 livres. (*Kastner's Archiv.*, tome VI, page 457.)

(7) *Schweig. Jahrb.*, tome LVI, page 218.

(8) Erdmann, de Leipzig, a soumis à un examen scrupuleux toutes les recherches faites par ses prédécesseurs. Son travail peut être cité comme un modèle de patience et d'exactitude. (*Schweig. Jahrb.*, tome LVI, p. 24.)

(9) *Jahresbericht*, n° x, page 43.

(10) *Antologia di Firenze*, n° xix, 1822.

(11) *Memorie ed istrumenti*, tome I, page 301.

XI. — Sur un nouveau cas de rotation électro-magnétique.

99. J'ai eu l'occasion d'observer, dans les essais précédents, un phénomène de rotation qui mérite d'être signalé, non-seulement comme une nouvelle confirmation de la théorie d'Ampère, mais aussi à cause des relations qu'il peut avoir avec les faits qui seront exposés dans le paragraphe suivant.

100. Si, après avoir fait adhérer deux cylindres de fer doux aux pôles d'un aimant en fer à cheval, on plonge ces cylindres dans une dissolution de sulfate cuivrique renfermée dans un vase de forme quelconque et à l'abri de tout ébranlement, on aperçoit, au bout de quelques minutes, lorsque le dépôt de cuivre réduit est déjà bien visible, un double courant s'établir dans la masse du liquide. Le courant affecte souvent beaucoup plus les molécules profondes que les superficielles; quelquefois, suivant la densité du fluide et l'état de sa surface, il ne s'établit que dans son intérieur. Pour pouvoir bien l'étudier, il faut éclairer la masse liquide, soit directement, soit au moyen de miroirs ou de réfracteurs. Une disposition commode consiste à placer cette masse dans un vase à parois planes de verre, et à l'illuminer dans la chambre noire par un faisceau de lumière solaire. On peut faire varier du rouge au violet la teinte de ce faisceau, en interposant sur sa route des milieux colorés, ou en le brisant par un prisme, sans que le phénomène soit modifié. Le mouvement est mis en évidence par le déplacement des particules qui sont en suspension dans la liqueur; si celle-ci est parfaitement limpide, il il ne s'aperçoit pas. On l'obtient assez facilement, en employant une solution concentrée de sulfate de cuivre dont on a précipité, par quelques gouttes de potasse, de petits grumeaux d'oxyde qui restent en suspension. Le courant cesse au bout d'un temps plus ou moins long avec

l'action chimique qui l'a fait naître, lorsque les quantités de cuivre déposé et de fer dissous ont atteint un certain rapport. Il n'a pas lieu dans des solutions de sous-acétate de plomb, d'alun ferrugineux, de sulfate triple de cuivre, de zinc et de fer, quelque soin que l'on prenne à établir dans leur intérieur des précipités d'oxyde, ou à y projeter des poudres légères. Du reste, il se conserve quelquefois pendant plus de deux heures. L'eau pure, rendue légèrement opaline par des particules d'oxyde de cuivre, ne présente pas de mouvement.

101. Le courant ne s'établit jamais que sous l'influence de l'aimant. Des cylindres de fer doux, plongés dans du sulfate de cuivre, sont, par eux-mêmes, inhabiles à le produire; ils n'acquièrent cette vertu que lorsqu'on y induit du magnétisme. Si l'on emploie un électro-aimant, la rotation varie avec le sens du courant électrique; elle a lieu circulairement ou elliptiquement autour de chaque pôle magnétique, et se dirige comme le courant d'Ampère. Elle va donc du nord au sud par l'ouest autour du pôle nord ou de celui par lequel entre le courant de la pile, et du nord au sud par l'est autour du pôle sud ou de celui qui communique avec le zinc de l'appareil de Bunsen. En général, elle ne semble pas plus rapide près des cylindres qu'à une certaine distance. Elle est surtout apparente dans leurs intervalles, mais elle existe aussi assez loin des autres. Je l'ai vue plus d'une fois varier de vitesse d'une manière intermittente, comme si elle avait à vaincre des obstacles passagers.

102. La théorie de ces rotations est facile à indiquer. Lorsqu'on plonge un barreau de fer dans une dissolution de sulfate de cuivre, l'action électrochimique détermine dans le liquide un courant électrique qui va des parties périphériques à celles qui baignent le cylindre, sur le prolongement de chaque rayon de celui-ci. On peut s'en convaincre avec un bon rhéomètre dont les extrémités, en gros

fil de platine bien décapé, sont alternativement placés l'une près du fer, l'autre vers les bords du vase qui contient la dissolution. Ce courant est analogue à celui qu'on ferait passer dans un anneau métallique plein de mercure, qui se dirigerait en rayonnant vers les autres, pour sortir par un conducteur placé perpendiculairement à la surface. Un courant extérieur horizontal et près du vase ferait, suivant son sens propre, tourner le mercure à droite ou à gauche. Dans notre expérience, l'aimant tient lieu du courant horizontal.

103. Il faut donc une action chimique, et partant des courants d'une certaine intensité, pour que la double rotation polaire ait lieu. Les liquides cités comme ne les produisant pas d'une manière certaine ne remplissaient évidemment pas cette condition : il n'y avait pas avec eux un rapport convenable d'énergie entre les courants électriques et l'aimantation. J'attribue à des variations dans le jeu des affinités entre le fer, dont toutes les molécules ne sont pas également attaquables, et le liquide dont la composition change sans cesse, les variations d'énergie du courant électrique et, par conséquent, de vitesse de rotation observées. Le cuivre réduit, même sur des cylindres polis, est toujours strié; il ne se dépose donc pas d'une manière uniforme et sans intermittences. La température, en influant soit sur l'action chimique, soit sur la viscosité du liquide, n'est peut-être pas tout à fait étrangère à la rapidité de la rotation. On comprend enfin que celle-ci ne devienne bien visible que lorsqu'elle se communique à des matières solides sur lesquelles la lumière se réfléchit (1).

(1) Il est évident qu'en faisant usage d'actions chimiques très-intenses, cette rotation simple ou double devient facile à obtenir. On peut ainsi, comme M. Grove m'a dit l'avoir répété, faire circuler de petits vaisseaux de liége autour d'un barreau de fer suspendu à un fort aimant et plongé dans de l'acide sulfurique dilué, etc. On m'assure que M. Christie avait aussi trouvé cette rotation; mais je crois son observation inédite. (1er octobre.)

XII. — Sur les lignes d'affinité chimique.

104. Le phénomène que je me propose de décrire maintenant n'est pas le résultat d'une action inductive. Cependant je le place ici à cause des liaisons qu'il me paraît avoir avec les faits précédents.

105. Les sulfates cuivriques du commerce varient beaucoup de pureté. Il en est un entre autres qui, dissous dans l'eau ordinaire, donne un liquide verdâtre, opalin, lequel devient bleu et limpide par la filtration. Si l'on place dans cette dissolution un cylindre de fer doux, on aperçoit, dès que son contour est rougi par le dépôt de cuivre, des filaments très-rares, d'un bleu lavé, se produire en rayonnant tout autour de sa surface immergée. Ces filaments croissent assez rapidement en nombre et en dimensions. Bientôt ils ont de 40 à 60 millimètres de longueur et présentent alors l'aspect d'étamines à filets grêles, terminées par des bourrelets ou anthères allongées, disposées sur une circonférence très-régulière, *fig.* 10. Le développement de ce curieux dessin dépend de la concentration du liquide, de la capacité du vase qui le renferme et peut-être d'autres causes encore, telles que les différences de densité entre les couches supérieures et les couches profondes que produit la substitution du sulfate ferrique au sulfate cuivrique, l'épaississement de la surface par suite de l'évaporation, etc. Quoi qu'il en soit, l'opacité relative du bourrelet contraste avec la limpidité de la liqueur autour du fer. Lorsque l'appauvrissement en cuivre a atteint une certaine limite, marquée par la teinte vert d'herbe que prend la dissolution, le dépôt se tasse peu à peu, gagne le fond du vase qu'il n'avait pas encore occupé, et la réaction est terminée.

106. Ce phénomène devient plus instructif lorsqu'il se manifeste sous l'action de deux centres, *fig.* 11. Alors les rayons qui divergent arrivent perpendiculairement l'un

contre l'autre, suivant la ligne de plus courte distance. Hors de là, ils se rencontrent suivant des directions de plus en plus obliques. Jamais ils n'envahissent leurs domaines particuliers; ils sont privés de la faculté de pénétrer les uns dans les interstices des autres. Ces domaines se séparent par une droite parfaite et qui coupe rectangulairement le milieu de la ligne du plus petit intervalle. Ses rayons qui, de part et d'autre, viennent s'arrêter à cette droite, y subissent une inflexion d'autant plus sensible, qu'elle a lieu à une moindre distance des centres, et simulent des arcs hyperboliques plus ou moins décidés. Le dessin est d'une symétrie vraiment géométrique.

107. Avec trois centres placés aux sommets d'un triangle équilatéral, *fig.* 12, les droites dirimantes partent d'un point intérieur situé à égale distance des sommets, et se prolongent perpendiculaires aux trois côtés du triangle qui sont ici les lignes de moindre intervalle. Les rayons divergents, contraires dans deux directions, s'infléchissent d'une manière très-prononcée. Du reste, la figure qu'ils engendrent est parfaitement régulière.

108. Ces rayonnements, qui paraissent rendre visibles à l'œil les lignes suivant lesquelles les affinités se développent, ne sont pas sensiblement altérés par le magnétisme: c'est du moins ce qui résulte d'une observation malheureusement unique. Mais lorsqu'on profite de l'attraction qui oblige les cylindres à adhérer aux branches d'un aimant pour leur donner un mouvement modéré de translation, on voit l'ensemble du dessin, et notamment la ligne dirimante qui en constitue la partie la plus décidée, se transporter aussi sans aucune altération de forme. Une secousse, un transport brusque, détache au contraire les particules solides qui s'étaient géométriquement groupées; elles se précipitent au fond, et tout est gâté.

109. Je suppose que ces particules sont un sous-sulfate

cuivre (1), mais je n'ai pu en recueillir une quantité suffisante pour la soumettre à l'analyse. Au surplus, je me propose de faire connaître prochainement une nouvelle série de recherches sur ce sujet intéressant.

XIII. — Y A-T-IL RÉACTION ENTRE LES COURANTS D'INDUCTION ET LES COURANTS ÉLECTRIQUES CONTINUS (2) ?

110. L'appareil qui a servi à l'étude de cette question est une machine électro-électrique, construite par M. Bonijol. Sur sa bobine sont enroulés deux fils de cuivre : l'un, qui fait deux cents tours, est traversé par le courant inducteur ; l'autre plus fin, formant trois mille quatre cents révolutions, est le siége des courants induits par les rapides alternatives de clôture et de rupture du circuit de son voisin. Cette double hélice est percée au centre d'une ouverture de $0^{m},04$ de diamètre, dans laquelle on peut engager un faisceau de fil de fer doux, ou un cylindre creux de tôle, garni extérieurement de fils semblables.

111. C'est surtout en appréciant l'échauffement dont les courants induits sont capables qu'on a cherché à résoudre le problème proposé. Après avoir placé dans le circuit du long fil le thermomètre de Breguet ($4,^{c}$) et avoir déterminé le nombre de courants induits alternatifs qui, dans l'unité de temps, donnent l'échauffement maximum, on a fait passer un courant hydro-électrique dans le fil et dans le thermomètre. Le courant inducteur était celui de cinq grands couples de Daniell (6).

112. On est ainsi parvenu aux résultats tuivants :

---

(1) M. H. Rose m'a dit partager cette opinion. (1er octobre.)

(2) Ce paragraphe avait été communiqué à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève, le 7 avril 1842. *Voyez* aussi les *Bulletins des séances de la Société vaudoise des Sciences naturelles,* tome I, page 68. M. de la Rive a formulé des conclusions semblables dans son *Mémoire sur l'action combinée des courants d'induction et des courants hydro-électriques.* (*Archives des Sciences physiques et naturelles,* tome I, page 373.)

a. L'effet calorifique des courants d'induction est pl
considérable quand on place dans l'hélice le faisceau de fil
que quand on emploie le cylindre creux; celui-ci étant en-
levé, l'échauffement diminue encore.

b. Ce résultat ne varie pas avec la circonstance que le fil induit est ou n'est pas parcouru par un courant constant.

c. L'échauffement du thermomètre, produit par un courant continu et constant qui traverse un fil ployé en hélice, est indépendant de la présence ou de l'absence de faisceaux de fils de fer doux, pleins ou creux, placés dans son intérieur.

113. J'ai fait construire un gros couple bismuth et fer doux, long de $0^m,2$, et dont la section carrée a $0^m,022$ de côté. Les extrémités libres de ces métaux ont été liées au rhéomètre thermo-électrique ($4,^b$) par un fil assez long pour que l'instrument fût à l'abri de toute induction magnétique.

114. *Aucun courant appréciable n'a été produit* en plaçant le couple dans la grosse hélice (3) et en développant chez elle un état électro-magnétique intense, avec une batterie de 20 éléments de Bunsen.

115. On a entouré d'un fil de cuivre isolé le fer doux du couple; puis, après avoir chauffé sa soudure à une température constante, et apprécié le courant thermo-électrique engendré, on a lancé dans le fil un courant hydro-électrique. *La déviation du rhéomètre n'a pas varié, malgré l'état électromagnétique induit dans le fer.*

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR L'ÉLECTRICITÉ VOLTAIQUE;

PAR M. MARIÉ-DAVY,
Professeur de Physique à la Faculté des Sciences de Montpellier.

PREMIER MÉMOIRE.

1. L'électricité, par le rôle immense qu'elle joue dans la nature, par les applications nombreuses dont elle est susceptible, enfin par les progrès rapides qu'elle a faits et qu'elle promet encore, est digne au plus haut point d'occuper la pensée des hommes d'étude. Depuis une dizaine d'années, les découvertes s'y sont succédé avec une rapidité extrême; le nombre des faits qu'elle comprend est énorme, et c'est bien certainement la branche de la physique la plus riche sous ce rapport. Malheureusement, ces faits manquent pour la plupart de lien, parce que leur examen n'a pas été fondé sur l'emploi d'un instrument comparable; et, d'ailleurs, l'absence de tout moyen de contrôle, à cause de l'impossibilité de comparer entre elles les conditions dans lesquelles les phénomènes ont été observés, répand sur eux une certaine incertitude, que ne peut faire complétement disparaître le mérite éminent des observateurs auxquels ils sont dus.

Le premier besoin de la science serait donc une révision complète des faits acquis, une discussion attentive des procédés de mesure et du degré de précision qu'ils comportent, enfin un rapprochement de ces faits qui permît d'en saisir les rapports, qui montrât les lacunes qu'il reste à remplir, et, par suite, la direction dans laquelle les recherches doivent être conduites.

Ce travail, indispensable au moins à celui qui veut faire de l'électricité l'objet d'une étude sérieuse, je l'ai entrepris pour ce qui regarde la pile électrique; et, bien que cette étude préliminaire soit loin d'être complète, je la

crois assez avancée pour me guider dans mes recherches postérieures. C'est ce qui me détermine à faire connaître les résultats auxquels je suis arrivé.

PREMIÈRE PARTIE.

Instruments de mesure.

2. La première chose à faire était d'examiner les divers procédés de mesure mis à la disposition du physicien. En ne nous occupant d'abord que de l'électricité dynamique, ces procédés peuvent se résumer sous trois chefs :

1°. La mesure de l'action magnétique exercée par le courant sur l'aiguille ;

2°. La mesure de l'action chimique produite par le courant dans des substances liquides ;

3°. L'élévation de température qui résulte du passage du courant dans des circonstances déterminées.

3. Chacune de ces trois méthodes peut mériter la préférence suivant les cas ; mais, avant de les substituer l'une à l'autre, il est essentiel de bien constater qu'elles conduisent à des résultats comparables. Toutefois la première a, jusqu'à présent, été la plus généralement employée par les physiciens, parce qu'elle est plus commode, plus rapide, et qu'elle permet, par suite, de constater facilement les changements qui se produisent dans l'intensité des courants, et de multiplier les expériences.

Ces considérations ne sont pas suffisantes pour justifier complétement ce choix : il faut qu'on puisse fonder sur cette méthode un instrument comparable à lui-même et aux instruments de même espèce ; conditions qui seules font du thermomètre un instrument si précieux pour l'étude de la chaleur.

Or, malheureusement, les galvanomètres, tels qu'on les construit et tels qu'on les emploie généralement, ne sont pas toujours comparables à eux-mêmes et ne sont jamais

comparables entre eux. Il n'en est point ainsi quand on veut mesurer les courants par l'intermédiaire des effets chimiques qu'ils produisent. L'action chimique paraît constamment proportionnelle à la quantité d'électricité qui lui donne naissance, et cette action s'évalue d'une manière uniforme par des volumes ou des poids.

4. Dans une série d'expériences bien connues, M. Faraday fit passer un courant au travers d'un voltaïmètre A, puis ensuite, simultanément, au travers de deux autres voltaïmètres B et B', de telle sorte que la somme des quantités d'électricité qui passaient par B et B' paraissait évidemment égale à celle qui circulait au travers de A; or, aussi, la somme des quantités de gaz produits en B et B' fut trouvée constamment égale à la quantité produite en A.

De plus, M. Faraday a constaté que la quantité de gaz produite par un courant pendant l'unité de temps est sensiblement indépendante de l'étendue des réophores, de leur nature et de la nature du liquide dans lequel ils plongent, quand ils ne sont pas attaqués par ce liquide. Ces conditions influent bien sur l'intensité réelle du courant, et, par suite, sur l'action chimique qu'il développe; mais si plusieurs voltaïmètres différents, placés bout à bout, sont traversés successivement par le même courant, ils contiendront tous, à un même moment, sensiblement la même quantité de gaz.

5. M. Becquerel, en opérant sur le sulfate de cuivre, est arrivé à des résultats analogues, que j'ai pu reproduire récemment avec une grande facilité.

6. Je pris deux flacons semblables; je remplis l'un, A, avec une dissolution concentrée de sulfate de cuivre, d'un bleu intense; l'autre, B, avec la même dissolution étendue de dix fois son volume d'eau. Des fils de cuivre, de même grosseur et de même grandeur, furent plantés à égale distance, dans des bouchons de liége et destinés à servir de réophores. Ces dispositions prises et les fils pesés, je fis

passer le courant d'un seul couple de Bunsen au travers des deux flacons placés à la suite l'un de l'autre. Au bout d'une heure environ, les fils furent retirés, lavés, séchés, puis pesés de nouveau; c'est de cette manière que je procédai dans les expériences suivantes. Voici ce que j'obtins dans cette première opération pour augmentation de poids:

Du fil négatif du flacon A........	$0^{gr},033$	33 milligr.
Du fil négatif du flacon B........	$0^{gr},033$	33 milligr.

Je remplaçai les deux fils du flacon B par deux lames de cuivre d'une surface douze fois plus grande environ; j'obtins pour augmentation de poids:

Du fil négatif du flacon A..........	$0^{gr},539$;
De la lame négative du flacon B.....	$0^{gr},546$.

La différence entre ces deux nombres est très-notable; mais elle tient probablement à ce que le cuivre déposé sur la lame B n'était pas complétement réduit; il conservait en effet, en quelques endroits, une teinte jaune-verdâtre. Dans deux expériences mieux conduites, j'obtins les résultats suivants:

Fil négatif...........	$0^{gr},695$	$0^{gr},445$;
Lame négative........	$0^{gr},697$	$0^{gr},444$.

Il faut, pour que l'expérience soit considérée comme bonne, que le cuivre déposé soit en couche compacte et ait une couleur rose bien franche; et le meilleur moyen d'arriver à ce résultat est d'employer des *fils de cuivre* d'une grosseur très-médiocre, proportionnée d'ailleurs à l'intensité du courant.

La température ne paraît pas exercer plus d'influence. Le flacon B fut placé avec ses fils dans de l'eau bouillante. Le flacon A restant à la température ambiante de 16 degrés, il vint:

Fil du flacon A...........	$0^{gr},143$;
Fil du flacon B..........	$0^{gr},147$.

La différence est encore notable; mais elle est due à la

même cause que précédemment. Le cuivre précipité sur B était en petites masses cristallines de couleur brique, qui annonçait la présence d'une certaine quantité d'oxyde non réduit. Ce phénomène ne se reproduit pas aux températures de 30 ou 35 degrés.

7. Ces premières expériences furent faites avec la prévention que la pesée du cuivre réduit offrait plus de commodité et moins de chances d'erreur que la mesure directe du volume des gaz produits. Cependant, cette dernière méthode ayant été souvent employée, j'ai voulu, d'après l'invitation de M. Regnault, les comparer l'une à l'autre.

Je me servis, à cet effet, des appareils à décomposer l'eau, qui se trouvent en général dans les cabinets de physique; je recouvris les deux fils de platine d'une cloche graduée, puis je fis passer le courant au travers de ce voltaïmètre et du flacon A. Voici les résultats que j'obtins après deux heures d'expérience:

Volume du mélange des gaz	$71^{cc},8$
Volume corrigé, sec, à zéro, sous la pression de 760.	63,56
Cuivre réduit	$0^{gr},130$
Mélange des gaz calculé d'après le cuivre réduit...	66,33

J'ai donc obtenu beaucoup moins de gaz que le cuivre n'en indique. Attribuant cette différence à la solubilité de l'oxygène, je recueillis l'hydrogène seulement, et j'obtins, au bout de deux heures:

Cuivre réduit.................	$0^{gr},068$
Volume d'hydrogène pur........	20 cent. cubes.
Volume d'hydrogène corrigé.....	$17^{cc},40$
Volume calculé d'après le cuivre..	$22^{cc},7$.

La différence est encore plus grande; mais cela tient à ce que le volume du gaz produit a été moins considérable, et que c'est surtout au commencement de l'opération que la solubilité des deux gaz est la plus sensible, attendu que le volume liquide qu'ils ont à traverser est le plus considérable.

Je cherchai à me mettre à l'abri de cette cause d'erreur, et j'y parvins de la manière suivante :

Je pris un tube de 2 centimètres de diamètre, je l'effilai et en recourbai la pointe, comme le montre *ab*, *fig.* 1, *Pl. II*. L'autre extrémité du tube fut fermée par un bouchon garni de cire molle et traversé par deux fils de platine isolés dans des tubes de verre. Cet appareil fut rempli d'eau acidulée, fermé et placé dans la position où le montre la figure. Je fis passer un courant au travers du liquide pendant une heure environ, pour le saturer de gaz; j'enfonçai le bouchon de manière que le liquide s'élevât jusqu'au repère *a*, puis j'engageai la pointe *b* sous une cloche remplie de mercure, et je commençai l'expérience. Lorsque le mercure fut descendu dans la cloche jusqu'au niveau extérieur, j'arrêtai le courant et je ramenai le niveau en *a*, d'où il s'était écarté, d'une quantité très-faible d'ailleurs.

J'obtins ainsi les nombres suivants :

Cuivre précipité..........................	$0^{gr},121$
Volume du gas observé, 70 cent. cubes, corrigé.	$60^{cc},850$
Volume calculé d'après le cuivre.............	$60^{cc},800$

8. Ces résultats, joints à ceux de M. Faraday et de M. Becquerel, montrent donc que la quantité de gaz produit, et, par suite, de cuivre réduit, est indépendante des circonstances dans lesquelles on se place ; qu'elle ne dépend que de l'intensité du courant, du moins dans des limites assez larges pour que ce soit sur cette propriété des courants que doive, dans l'état actuel de la science, être fondé essentiellement tout procédé ayant pour but d'en mesurer l'intensité ou de les comparer entre eux.

9. Il ne faut pas se dissimuler, toutefois, que cette méthode soit inapplicable immédiatement dans un grand nombre de cas; mais elle nous donnera le moyen de demander à nos galvanomètres des indications qu'ils ne pourraient pas nous fournir à eux seuls.

Il existe, en effet, une relation très-simple entre la force

chimique d'un courant et sa force magnétique, comme l'ont démontré MM. Faraday, Pouillet et Becquerel. Cette relation consiste en ce que la force magnétique d'un courant est sensiblement proportionnelle à sa force chimique. J'ai fait aussi quelques expériences, qui s'accordent avec ce résultat.

Je fis passer le courant de 3 éléments de Bunsen au travers du flacon A muni de ses fils, puis au travers d'une colonne de sulfate de cuivre de grandeur variable; enfin au travers du fil d'une boussole des sinus.

La colonne liquide interposée sur le trajet du courant servait de rhéostat, c'est-à-dire qu'elle avait pour objet de maintenir le courant bien constant pendant toute la durée de chaque expérience, qui était d'une heure, en diminuant la résistance qu'il devait surmonter lorsque l'intensité de la pile diminuait, et réciproquement.

Voici les nombres obtenus :

DÉVIATION de l'aiguille.	SINUS.	CUIVRE DÉPOSÉ.	CUIVRE CALCULÉ.
50°,00	766,03	45,5 milligr	45,3
40,00	642,75	38,5	38,6
30,00	500,00	30,0	30,0
20,00	342,02	20,5	20,6
11,45	203,66	12,0	12,2

La quatrième colonne contient les résultats calculés, en admettant la proportionnalité rigoureuse.

10. Il naît de là un moyen très-simple de graduer un galvanomètre de manière à ce que les indications soient non-seulement comparables entre elles, mais comparables avec celles de tous les galvanomètres gradués de la même manière. Ce moyen consiste, si l'instrument est une boussole des sinus ou une boussole des tangentes, à faire passer, au travers de cette boussole et d'un voltaïmètre quelconque,

un courant que l'on maintient dans un état de constance parfaite au moyen d'un rhéostat, et de mesurer la quantité de gaz produite ou de cuivre précipité. Une seule expérience de ce genre peut suffire, et l'on peut en accroître presque indéfiniment l'exactitude en prolongeant suffisamment la durée; mais il est nécessaire de la répéter de temps en temps, pour s'assurer que la force magnétique de l'aiguille n'a pas varié.

Si la boussole n'est ni des sinus ni des tangentes, au lieu de prendre un seul point on en prendra dix, s'il le faut, et l'on pourra former ainsi une table d'une grande exactitude; enfin, au moyen d'artifices faciles à imaginer, on pourra graduer de cette manière même les galvanomètres les plus sensibles, et exprimer leurs indications en fonction des quantités de gaz qui seraient produites pendant l'unité de temps par les courants correspondants.

11. Dans mes expériences, je prends pour 1000 le courant qui, dans une heure, est capable de précipiter 1 équivalent de cuivre, ou 32 grammes de cuivre, ou de décomposer 1 équivalent d'eau = 9 grammes.

Si nous revenons au tableau qui précède, nous voyons qu'un courant qui produit sur ma boussole une déviation de 30 degrés, dont le sinus est de 500, dépose 30 milligrammes de cuivre en une heure. Le courant, pris pour unité, y produirait une déviation dont le sinus serait $\frac{533,3}{1000}$; de même, en multipliant le sinus d'une déviation quelconque par $\frac{1000}{533,33}$, j'aurai l'intensité réelle du courant qui produit cette déviation.

12. La boussole dont je me sers est une boussole des sinus. L'aiguille en est très-courte, et de la forme de celles que l'on emploie dans les boussoles des tangentes de M. Pouillet. Elle est suspendue par un fil de soie au cadre même du galvanomètre, ce qui rend inutile la condition difficile à réaliser que ce fil passe exactement par le centre du cercle gradué. Cette aiguille est munie d'une longue tige de verre très-légère, et recourbée à son extrémité,

où elle supporte un petit morceau de papier divisé pour plus de commodité dans l'affleurement. Le cadre du galvanomètre est fixé sur une alidade mobile le long des divisions d'un tiers de cercle de $0^{m},4$ de rayon, et qui permet d'évaluer la minute avec facilité; enfin cette même alidade porte à demeure une lunette horizontale munie d'un fil à son foyer. Par ce moyen, on peut, à la fois, ramener les circonvolutions du courant exactement dans la même position par rapport à l'aiguille, et mesurer l'angle dont cette aiguille a été écartée du méridien. Le fil qui entoure le cadre est formé de deux fils tordus l'un avec l'autre; on pourrait en mettre ainsi trois ou quatre, ce qui permettrait de varier considérablement la sensibilité de l'instrument, sans le rendre moins précis. Il est clair seulement qu'il faut faire une graduation spéciale pour chaque combinaison possible. Un seul couple électrothermique, bismuth et cuivre, produit dans cette boussole une déviation de 15 à 20 degrés; et, comme l'instrument donne la minute, on peut évaluer le courant correspondant à $\frac{1}{1200}$ ou $\frac{1}{1500}$ près.

13. Après avoir discuté l'instrument fondamental dans l'étude de l'électricité dynamique, nous allons en examiner un autre extrêmement important aussi, quoique beaucoup plus simple, l'empodiomètre, dont l'objet est de mesurer les résistances que le courant doit surmonter dans les différentes parties du circuit qu'il traverse.

Plusieurs physiciens ont mesuré la perte qu'éprouve un courant lorsqu'il change de conducteur par le nombre de degrés dont l'aiguille rétrograde sous l'influence de cette résistance. Il en résulte qu'en partant d'expériences très-exactes en elles-mêmes, ils sont arrivés à des lois compliquées et même discordantes. Et, en effet, le retour en arrière de l'aiguille dépend des résistances primitives tout autant que la résistance nouvellement introduite. J'ai pensé qu'il valait mieux comparer cette résistance à une résistance normale.

Toutefois, il est nécessaire de tenir compte ici de la di-versité des circonstances dans lesquelles ces comparaisons doivent être faites ; diversité qui est telle, que tel instrument applicable dans un cas peut ne l'être plus dans un autre. Dans la pratique, j'ai souvent trouvé de grands inconvénients dans l'emploi des empodiomètres métalliques du genre du rhéostat proposé par M. Wheatstone, et je leur ai préféré un empodiomètre liquide, d'un usage beaucoup plus prompt et plus commode ; mais aussi il est presque impossible de composer deux dissolutions qui soient bien identiques.

Au lieu donc de proposer aux électriciens un instrument identique, je crois qu'on peut atteindre le même but en leur demandant, une fois qu'ils auront fait choix de leur appareil, de comparer la résistance de leur substance empodiométrique à la résistance d'une substance toujours identique à elle-même, et considérée à la même température.

14. Comme le mercure est, de tous les métaux, celui que l'on peut le plus aisément obtenir à l'état de pureté parfaite, je prendrai, pour unité de résistance, la résistance d'une colonne de mercure à zéro, de 10 mètres de long et de 1 millimètre carré de section. J'ai fait quelques expériences pour m'assurer que ce procédé mérite la confiance des observateurs : les résultats que j'ai obtenus sont consignés dans la deuxième partie de ce Mémoire.

DEUXIÈME PARTIE.

Des conductibilités électriques.

15. Dans une pile en activité, on doit considérer deux ordres de phénomènes se rattachant, les uns à la production même de l'électricité, les autres à la transmission de cette électricité au travers des conducteurs qu'elle traverse. L'ordre à suivre dans leur étude me paraît évident de lui-même. Les courants ne peuvent être observés que dans les conducteurs ; ils sont modifiés profondément par eux : les modifi-

cations qu'ils en reçoivent doivent conséquemment être examinées d'abord, afin d'isoler, s'il est possible, la cause génératrice du courant.

Ce premier point, comme le dernier, a été déjà et depuis longtemps l'objet de nombreuses recherches. Davy, Cumming, Harris, MM. Pouillet, Becquerel, Edm. Becquerel se sont occupés des conductibilités des corps; MM. Ohm, Fechner, de la Rive, Lenz, Poggendorff et autres ont mesuré les pertes que l'électricité éprouve quand elle change de conducteurs. Les résultats obtenus par ces divers observateurs sont loin d'être toujours concordants; mais j'ai été assez heureux pour me convaincre que les divergences qu'ils présentent ne sont souvent qu'apparentes, et qu'elles tiennent surtout à la variété des circonstances dans lesquelles on a opéré, ce qui n'a pu que me fortifier dans l'idée de tout rapporter à une unité commune.

Avant de commencer l'examen dans lequel je me propose d'entrer, je ferai remarquer que je n'ai point eu pour but, dans ce premier travail, de traiter à fond les divers points que j'aborderai; mais de les étudier sommairement dans leur ensemble et dans les rapports qu'ils ont entre eux, afin de me faire une idée aussi nette que possible de la question considérée dans toute sa généralité, et aussi afin que, quand je reprendrai chaque question particulière, je puisse la terminer d'une manière plus complète, et me mettre à l'abri des causes d'erreur que l'état actuel de la science permet de découvrir.

16. Il existe dans la science de l'électricité deux principes d'une haute importance relativement aux conductibilités électriques des corps; ce sont :

1°. Que la résistance d'un conducteur croît proportionnellement à la longueur du conducteur;

2°. Que cette résistance croît en raison inverse de la section du même conducteur.

17. Beaucoup d'expériences ont été faites pour démon-

trer l'exactitude de ces deux lois ; mais toutes ces expériences, surtout en ce qui touche la première loi, sont entachées d'un vice radical : car toutes supposent la constance de la force électromotrice et les lois de Ohm, ce qui est au moins contestable ; ou bien admettent pour un corps ce qui est en question pour les autres. Ainsi, par exemple, M. Edmond Becquerel, voulant démontrer la loi en question sur le fer, mesure la résistance de diverses longueurs de fil de fer par les longueurs correspondantes d'un fil de laiton (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XVII, page 242). C'est supposer que la loi est vraie pour le laiton : et pourquoi l'admettre pour le laiton plutôt que pour le fer ?

18. Je pense donc qu'il est impossible de démontrer cette loi directement ; mais on peut heureusement y arriver d'une autre manière. Dire que la résistance d'un conducteur croît proportionnellement à sa longueur, c'est dire que la résistance d'un conducteur est indépendante de la nature ou de l'intensité du courant ; c'est dire encore que les rapports des conductibilités des différents corps sont indépendants des courants qui les traversent : réciproquement, si la conductibilité d'un corps variait avec l'intensité du courant qui le traverse, il est bien évident que la résistance d'un conducteur ne pourrait pas croître proportionnellement à sa longueur. Ainsi donc résoudre l'une des questions, c'est résoudre l'autre.

Or je citerai ici les conclusions qui se trouvent dans un Mémoire lu par M. Edm. Becquerel devant l'Institut, le 10 avril 1843 :

« 1°. Le pouvoir conducteur des métaux pour l'électri-
» cité est indépendant de l'intensité des courants qui les
» traversent ;

» 2°. Lorsqu'un courant électrique passe dans une dis-
» solution saline, que les électrodes sont de même nature
» que le liquide dissous, qu'il ne se dégage aucun gaz sur

» ces électrodes, le pouvoir conducteur de ce liquide reste
» indépendant, comme pour les métaux, de l'intensité du
» courant;

» 3°. Dans les autres circonstances, *le pouvoir conduc-*
» *teur du liquide dépend de l'intensité du courant. Dans*
» *certaines limites, ce pouvoir conducteur varie à peu*
» *près proportionnellement à la quantité d'électricité qui*
» *circule.* »

19. Relativement à la première conclusion, je rapporterai des expériences tirées du dernier Mémoire de M. Edm. Becquerel, déjà cité plus haut, et obtenues en comparant les conductibilités des fils de fer et de laiton :

Longueur du fil de fer.	Rapports des longueurs des deux fils.
20	8,13
40	8,13
60	8,08
80	8,04
100	8,06

Ces rapports ne sont donc pas tout à fait constants; ils décroissent même d'une manière assez régulière.

Quant à la seconde conclusion, je lui opposerai des résultats obtenus par moi à l'aide du second procédé de M. Edm. Becquerel, susceptible de beaucoup plus de précision que le premier.

En comparant les conductibilités des dissolutions de sulfate de cuivre, de zinc, j'ai obtenu le tableau suivant :

Longueur de la colonne de sulfate de zinc.	Rapport des longueurs correspondantes des deux colonnes.
50	1,72
100	1,56
200	1,55

En substituant le sulfate de cuivre très-étendu au sulfate de zinc, j'obtins :

Longueur de la colonne de sulfate de cuivre concentré.	Rapport des longueurs correspondantes des deux colonnes.
25	0,474
50	0,470
100	0,462
175	0,454
250	0,449

Il est inutile de dire que j'ai considéré les allongements des colonnes liquides, et non leurs longueurs totales, pour me rendre, comme il le faisait, indépendant des pertes aux changements de conducteurs.

Il semble donc, d'après cela, que les conductibilités de *tous les corps* varient avec le courant qui les traverse, et, dès lors, que la résistance d'un conducteur ne croît pas proportionnellement à sa longueur.

Cette conclusion m'a paru si grave pour la théorie de la pile et pour l'étude des conductibilités des corps, que j'ai cru devoir reprendre cette question, afin de voir s'il ne s'est pas glissé dans les expériences de M. Edm. Becquerel quelque cause perturbatrice qui l'ait induit en erreur.

20. Or j'ai trouvé que la conductibilité des corps est indépendante des courants qui les traversent, et que les résultats obtenus par M. Edm. Becquerel tiennent à ce qu'il a fait usage, dans ses recherches, de la méthode différentielle complétement inapplicable au genre de recherches qui nous occupe, attendu que, dans cette méthode, les deux circuits partiels subissant des variations dans leur longueur, les deux courants partiels qui les traversent en subissent également dans leur intensité; or, les deux courants partiels variant d'intensité, ils subissent, aux points où ils changent de conducteurs, des pertes qui varient nécessairement et inégalement, ce qui influe inévitablement sur les résultats.

Si M. Edm. Becquerel est arrivé, pour les métaux et pour les dissolutions de cuivre, de zinc, à des résultats différents de ceux auxquels il est arrivé pour l'eau acidulée par

[ex]emple, cela tient uniquement à ce que les variations des [p]ertes, au changement de conducteur, étaient trop faibles pour être appréciables à son premier procédé de mesure : elles ont apparu lorsque, dans son dernier travail, il fit usage d'un procédé plus sensible.

J'ai donc dû abandonner la méthode différentielle pour la remplacer par une autre, dans laquelle je puis maintenir le courant constant pendant toute la durée d'une expérience, et varier cette intensité d'une expérience à une autre.

Voici, au reste, quelques explications sur la manière dont j'ai opéré :

21. Un fil de platine, d'un quart de millimètre de diamètre et de 15 mètres de long environ, a été enroulé en spires isolées sur un tube très-mince, ouvert aux deux bouts, et dans l'axe duquel est placé un thermomètre à long réservoir. Cette disposition a pour double but de concentrer sur un petit espace une assez grande longueur d'un fil médiocrement conducteur, et de faire connaître avec précision la température de ce fil à un moment donné.

L'une des extrémités du fil est soudée à un premier cône en argent A ; à une distance de 3 centimètres de cette extrémité, se trouve un second cône B ; enfin un troisième cône C est soudé à la deuxième extrémité du fil. Une matrice en argent, s'ajustant sur le cône A, fait arriver le courant dans le fil de platine, tandis qu'une seconde le recueille au sortir de B ou C. De cette manière, sans varier le nombre et la nature des changements de conducteurs, on peut introduire dans le circuit ou en retrancher une longueur constante de fil de platine, dont la résistance est toujours ramenée à ce qu'elle serait si la température restait à zéro.

Sur le trajet de ce même courant est disposée la substance sur laquelle on veut expérimenter. Cette substance est renfermée dans un tube calibré et maintenu verticalement dans un grand vase de fer-blanc rempli d'eau, afin que l'on

puisse également mesurer avec exactitude la température du liquide. Le courant électrique pénètre dans cette dissolution au moyen d'un disque du métal dissous, placé à la partie inférieure du tube; puis il est recueilli par un disque semblable, mobile, et dont les déplacements peuvent être mesurés exactement à l'aide d'une échelle graduée; en sorte que nous pouvons introduire dans le circuit une longueur déterminée de la dissolution.

Ces quelques détails donnés, voici comme j'opérais:

La seconde matrice étant en C, et le disque mobile E au bas du tube FG, le courant a une certaine intensité que l'on mesure par une boussole des sinus. Cela fait, on transporte cette matrice en B pour enlever du circuit la spirale de platine. L'intensité du courant augmente alors; mais on la ramène à sa valeur primitive en augmentant la longueur de la colonne liquide traversée par ce courant, ou la distance des deux disques E et D. Il est bien évident que si, pendant la durée de cette opération, l'intensité de la pile n'a pas subi de variations, la quantité dont on a augmenté la longueur de la colonne liquide correspond exactement à la longueur dont on a diminué le fil de platine, et cela indépendamment des pertes aux changements de conducteurs, puisque, l'intensité du courant restant constante pendant l'expérience, ces pertes sont constantes elles-mêmes.

On obtient facilement des piles d'une grande régularité dans leur marche; mais, comme cette régularité n'est pas parfaite, on se rend indépendant des causes d'erreur qui en résulteraient en répétant plusieurs fois la même expérience alternativement dans un sens et dans l'autre.

22. Je vais citer quelques exemples.

INTENSITÉ du courant.	LONGUEUR de la colonne de sulfate de cuivre, la spirale étant alternativement mise et ôtée.	AUGMENTATION de la colonne de sulfate de cuivre, correspondant à la spirale.	MOYENNES.
	37,0		
	169,6	130,6	
	41,0		
70,33	172,6	130,6	130,5
	43,0		
	176,6	130,4	
	47,0		
	29,6		
	161,6	130,6	
160,1	33,6		130,4
	165,8	130,2	
	37,0		
	22,0		
	152,3	129,8	
337,6	23,0		130,0
	154,4	130,2	
	25,4		

Les nombres de la quatrième colonne varient un peu; mais, pour les rendre constants, il suffit d'admettre que la température de la dissolution a varié, pendant toute la durée des expériences, entre des limites extrêmes inférieures à $0°,1$.

J'ai voulu m'en assurer directement en mesurant cette température, et je me suis servi, à cet effet, d'un thermomètre pouvant indiquer des cinquantièmes de degré.

INTENSITÉ du courant.	TEMPÉRATURE de la dissolution.	LONGUEUR de la colonne liquide. la spirale étant alternativement mise et ôtée.	AUGMENTATION équivalente à la spirale.	MOYENNES.
320,70	6°,37	147,2		142,3
		3,6	142,1	
		144,3		
		0,9	142,5	
	6'60	142,5		
70,55	6,61	154,0		143,1 Corrigé. 142,4
		13,1	142,4	
		157,0		
		14,5	143,9	
	6,86	158,8		

Les allongements moyens de la colonne de sulfate ont varié de 142,3 à 143,1; mais la température moyenne a varié de 6°,48 à 6°,73. Or une expérience particulière, faite comme nous l'indiquerons bientôt, m'a donné, pour le coefficient d'augmentation de conductibilité de ma dissolution, 0,0301. En admettant ce nombre et ramenant le nombre 143,1 à ce qu'il eût été si la température était restée égale à 6°,48 pendant toute la durée de l'expérience, on trouve 142,4, c'est-à-dire la première moyenne.

23. Cette comparaison a besoin d'être étendue à d'autres substances, et je me propose de le faire; cependant, si l'on considère que les deux substances soumises à l'expérience sont, l'une, du platine, et l'autre, une dissolution de sulfate de cuivre, on se laissera aller facilement à généraliser les conséquences des résultats précédents.

24. Quant à la loi des sections, nous n'avons pas la même objection à faire sur les expériences qui servent à à l'établir. Je citerai cependant quelques résultats que j'ai

obtenus en opérant sur le sulfate de cuivre d'une manière analogue à la précédente.

INTENSITÉ DU COURANT.	SECTIONS.	RÉSISTANCE OBSERVÉE.	RÉSISTANCE CALCULÉE.
4 degrés.	1	386,1	387,0
	2	192,3	193,5
	3	130,0	129,0
	4	97,4	96,8
	6	64,9	64,5
	8	49,5	48,4
	10	38,4	38,7
8 degrés.	10	38,3	38,7
	12	33,0	32,3
	15	25,7	25,8
	20	19,5	19,3
	25	15,7	15,5

La plus grande divergence entre le calcul et l'expérience s'élève à 1,3 ; or cette différence correspond à une déviation de 0 degré, 0′ 40″. On peut donc admettre que la résistance varie sensiblement en raison inverse de la section.

25. La question des conductibilités peut être envisagée sous deux points de vue : la détermination des nombres qui représentent les conductibilités des corps, ou bien l'étude des propriétés des corps. C'est ce dernier point de vue, plus théorique et plus général, que j'ai adopté. Je n'ai opéré que sur le sulfate de zinc ; mais j'ai formé avec cette substance vingt dissolutions de densités diverses, dont j'ai mesuré le coefficient moyen d'augmentation de conductibilité entre les températures de 12 et 22 degrés ; la conductibilité relative ramenée à zéro par le calcul ; le coefficient moyen de dilatation entre les mêmes températures, et la densité ramenée à zéro par le calcul. Les relations qui existent entre ces diverses données nous font penser qu'il y a là

toute une belle série de recherches, et qu'il serait utile de les étendre à la mesure des condensations produites pendant la dissolution, de la force élastique des vapeurs fournies par les liqueurs, de la température de leur ébullition, des forces capillaires développées au contact du verre et de ces dissolutions; enfin, à la mesure des indices de réfraction.

26. Je n'ai pas besoin d'ajouter de nouveaux détails à ceux que j'ai déjà donnés sur la manière dont j'ai opéré; je dirai seulement que j'ai toujours mesuré la longueur de la dissolution, dont la résistance est égale à la résistance de la spirale de platine ramenée à zéro. Lorsque je reprendrai cette série d'expériences pour la compléter, je mesurerai la résistance de cette spirale en fonction de l'unité normale proposée plus haut, ainsi que le rapport des sections du tube et du fil.

Le tableau suivant contient le résumé de toutes les expériences :

DENSITÉ calculée à zéro.	COEFFICIENT MOYEN de dilatation.	LONGUEUR ramenée à zéro de la colonne liquide équivalente à la spirale.	COEFFICIENT d'augmentation de conductibilité du liquide.
1,3712	0,0002918	"	"
1,3601	0,0002851	131,82	0,02913
1,3458	0,0002766	109,13	0,05234
1,3086	0,0002773	113,70	0,04839
1,2918	0,0002692	117,29	0,04386
1,2537	0,0002630	143,25	0,02805
1,2314	0,0002144	134,72	0,04130
1,2206	0,0002618	"	"
1,2189	0,0002807	"	"
1,2082	0,0002786	114,00	0,03360
1,1689	0,0002618	"	"
1,1675	0,0002573	"	"
1,1398	0,0002333	98,20	0,03111
1,1339	0,0002062	"	"
1,1154	0,0001805	86,12	0,03440
1,1054	0,0001752	82,47	0,03010
1,0785	0,0001801	"	"
1,0704	0,0002000	63,62	0,02874
1,0586	0,0002023	"	"
1,0542	0,0001980	111,46	0,03070
1,0399	0,0002090	83,76	0,03630
1,0278	0,0001512	"	"
1,0248	0,0001280	35,02	0,02690
1,0209	0,0001594	"	"

27. Afin de rendre plus saisissables les résultats contenus dans le tableau précédent, je les ai construits par points, et j'ai ainsi obtenu les trois lignes contenues dans la *fig.* 2, *Pl. II*.

La ligne D représente les coefficients de dilatation des dissolutions, la ligne AC le coefficient d'augmentation de

... la ligne C la conductibilité. La quat...
... elle des températures auxquelles il faudrait p...
... pour que leur conductibilité fût la mê...
... à 90 degrés.

Le travail de M. Edm. Becquerel, dont nous avons parlé, renferme plusieurs déterminations sur le sulfate zinc. M. Edm. Becquerel a reconnu l'existence d'un maximum de conductibilité qui coïncide à peu près avec ce que j'ai trouvé moi-même vers la densité 1,2537. Mais en existe un autre aux environs de la densité 1,0542; e en aucun point on ne peut admettre que la conductibili... de la dissolution croisse proportionnellement à l'augmentation de sa densité, comme il l'a supposé. Ce qu'il y a plus remarquable, c'est la concordance des points où manifestent des changements rapides dans la directio... de ces lignes; ce qui nous ferait penser que les dissolutions ne sont point de simples mélanges, mais de véritables combinaisons chimiques analogues aux alliages.

TROISIÈME PARTIE

Résistances aux changements de conducteurs.

28. Il y a longtemps que l'on sait qu'un courant éprouve toujours une certaine résistance à passer d'un conducteur à un autre; mais, parmi les électriciens qui se sont occupés de ce sujet, les uns, comme MM. de la Rive et Ohm, n'y voient qu'un effet de la polarisation des conducteurs métalliques mis en contact avec les liquides; polarisation qui développerait une force électromotrice inverse diminuant d'autant la force électromotrice de la pile. Les autres, au contraire, comme MM. Fechner, Poggendorff, l'assimilent à la perte que le courant éprouve en parcourant une certaine étendue d'un conducteur imparfait.

29. Ces deux hypothèses sont complétement distinctes. Suivant la dernière, la perte au changement de conduc-

mesurée au moyen de l'empodiomètre, devrait rester lement constante; ce qu'en effet l'expérience consensiblement dans quelques circonstances. Ainsi, en ıt avec de l'acide sulfurique étendu à 20 équivalents et des diaphragmes en zinc amalgamé, j'ai obtenu :

Intensité du courant.	Résistance au passage.
630,1	16,58
532,5	17,23
471,2	17,54
347,2	17,33
218,8	17,13

Suivant la première, au contraire, la perte est due force qui est de même nature que la force électro-;e de la pile, et qui doit, par conséquent, varier dans ne sens. Lors donc qu'on diminue l'intensité du cou-ıar une augmentation des résistances qu'il doit vain-ı perte au changement de conducteur doit diminuer nent. Ce phénomène est incontestable quand on me-ette perte par le retour en arrière de l'aiguille de la ›le : il est vrai, même à l'empodiomètre, dans quel-irconstances spéciales. Ainsi, avec de l'acide nitrique diaphragmes de zinc amalgamé, j'ai obtenu les ré-ı suivants :

Intensité du courant.	Résistanee au passage.
430,9	12,30
261,9	9,84
87,8	7,49

peut arriver ainsi à des résultats tout à fait contra-res; et, cependant, nous verrons qu'on peut les réunir ıne même formule.

Je vais donner d'abord quelques détails sur la ma-dont j'ai opéré.

liquide soumis à l'expérience était renfermé dans un . à large col; dans ce flacon plongeaient, de 50 milli-:s, deux lames métalliques rectangulaires, de 15 mil-

limètres de large, et servant de réophores. Ce flacon, ainsi disposé, était alternativement compris dans le trajet du courant ou en était retiré. Dans le premier cas, l'empodiomètre était disposé de manière que le courant eût une intensité déterminée. Cela fait, on isolait le flacon ; l'intensité du courant s'en trouvait augmentée : mais, avec l'empodiomètre, on la ramenait à sa valeur primitive, et la quantité dont la colonne de sulfate de cuivre qui formait mon empodiomètre avait dû être allongée pour obtenir ce résultat, mesurait la résistance de l'appareil. Cette résistance se compose de plusieurs parties : la résistance des conducteurs métalliques qui introduisent le flacon dans le circuit, la résistance de la colonne liquide comprise entre les deux réophores, et les résistances aux passages du courant du métal dans le liquide et du liquide dans le métal.

Je n'ai pas essayé de séparer immédiatement ces éléments; j'ai toujours attendu assez longtemps pour que le phénomène ait acquis, après l'altération des surfaces des réophores, une régularité aussi complète que possible; enfin, j'ai répété plusieurs fois chaque expérience, pour bien constater cette régularité et prendre des moyennes.

32. En opérant ainsi sur de l'acide sulfurique étendu et du zinc amalgamé, j'ai obtenu les résultats suivants :

Intensité du courant.	Résistances.
648,9	19,47
512,4	21,83
451,6	23,11
347,2	26,11
304,8	27,60
261,9	28,89
219,7	33,17
175,4	33,38
131,7	32,31
109,8	31,88
87,8	25,46

La résistance au changement de conducteur n'est donc pas constante, et elle peut augmenter quand l'intensité du courant diminue.

33. Quelle que soit la relation qui lie ces deux variables, elle peut toujours être mise sous la forme

$$r = a + \frac{b}{i} + \frac{c}{i^2} + \frac{d}{i^3} + \ldots$$

J'ai essayé d'appliquer une formule de cette nature aux résultats précédents, et j'ai été conduit à celle-ci :

$$r = 11{,}26 + \frac{6417{,}4}{i} - \frac{455744}{i^2},$$

qui, calculée, donne pour *r* les résultats consignés dans la troisième colonne du tableau suivant :

INTENSITÉ.	RÉSISTANCE OBSERVÉE.	RÉSISTANCE CALCULÉE.	DIFFÉRENCE.
648,9	19,47	20,11	+ 0,64
512,4	21,83	21,61	— 0,22
451,6	23,11	23,32	+ 0,21
347,2	26,11	26,11	+ 0,00
304,8	27,60	27,60	0,00
261,9	28,89	29,00	+ 0,11
219,7	33,17	32,96	— 0,21
175,4	33,38	33,30	— 0,08
131,7	32,31	33,38	+ 1,07
109,8	31,88	31,88	0,00
87,8	25,46	23,02	— 2,44

Cette formule, comme on voit, s'accorde assez bien avec l'expérience; j'ai trouvé qu'elle s'accorde également bien avec les divers cas que j'ai étudiés, comme cela résulte des tableaux suivants, obtenus en opérant sur des dissolutions de plus en plus étendues d'acide sulfurique.

INTENSITÉ.	RÉSISTANCE OBSERVÉE.	RÉSISTANCE CALCULÉE.	DIFFÉRENCE.
563,5	25,10	25,10	0,00
463,2	27,6	27,31	— 0,29
401,2	29,9	29,34	— 0,56
359,2	30,4	30,60	+ 0,22
316,9	32,95	32,40	— 0,55
274,2	34,24	34,62	+ 0,62
231,1	37,45	37,36	— 0,09
187,7	40,66	40,55	— 0,11
144,0	44,29	44,27	0,00
100,3	44,1	44,08	0,00

$$r = 12,84 + \frac{7612}{i} - \frac{449212}{i^2}.$$

655,2	28,60	28,67	0,00
558,93	30,60	30,45	— 0,15
478,8	31,67	32,31	— 0,36
437,85	34,02	33,60	— 0,40
396,33	35,09	35,1	0,00
354,31	37,23	37,02	— 0,21
311,85	39,59	38,95	— 0,64
138,98	53,71	53,74	0,00
95,13	54,35	54,95	+ 0,60

$$r = 17,20 + \frac{8167,4}{i} - \frac{426927}{i^2}.$$

512,4	29,50	29,53	0,00
451,6	32,53	31,88	— 0,65
347,2	35,08	35,22	+ 0,12
317,6	37,45	37,46	0,00
283,4	38,1	38,30	+ 0,20
240,4	41,1	41,09	0,00
153,5	49,8	49,43	— 0,43
131,7	52,0	52,01	0,00
87,82	55,6	55,64	0,00
65,90	55,42	55,43	0,00

$$r = 18,3 + \frac{6762}{i} - \frac{305412}{i^2}.$$

34. L'acide nitrique, à différents états de dilution, et le ... amalgamé, nous ont fourni des résultats analogues ...crits dans les trois tableaux suivants :

INTENSITÉ.	RÉSISTANCE OBSERVÉE.	RÉSISTANCE CALCULÉE.	DIFFÉRENCE.
532,0	30,7	30,57	
472,0	31,0	31,01	
431,0	31,6	31,59	
389,3	31,9	31,81	
347,2	32,3	32,31	
304,8	32,8	32,93	
261,9	33,5	33,62	
218,7	34.4	34,48	
175,4	35,3	35,41	
131,7	36,0	36,12	
87,8	35,19	34,77	

$$r = 26,47 + \frac{2468}{i} = \frac{152793}{i^2}.$$

532,0	18,0	18,17	+ 0,17
472,0	18,3	18,23	− 0,07
431,0	18,2	18,21	0,00
389,3	18,3	18,20	− 0,1
347,2	18,2	18,13	− 0,07
304,8	18,0	17,99	0,00
262,0	17,7	17,72	0,00
218,7	17,2	17,11	− 0,09
175,4	14,5	14,53	0,00
131,7	12,4	12,42	0,00
109,8	8,5	8,67	0,00

$$r = 17,16 + \frac{941}{i} - \frac{204845}{i^2}.$$

5. Ce dernier tableau nous offre un exemple de dé...ssement dans la perte au changement de conducteur ; ...s la formule qui représente le phénomène n'est nulle...t modifiée dans son essence. L'eau acidulée contenait ... d'acide nitrique que dans le précédent.

Voici ce que donne l'acide chlorhydrique :

INTENSITÉ.	RÉSISTANCE OBSERVÉE.	RÉSISTANCE CALCULÉE.	DIFFÉRENCE.
532,0	33,6	33,53	— 0,07
472,0	34,8	34,77	0,00
431,0	35,9	34,93	0,00
389,3	37,1	36,92	— 0,08
347,2	38,4	38,36	— 0,04
304,8	40,0	40,07	+ 0,07
261,9	42,3	42,37	+ 0,07
218,7	44,6	44,75	— 0,05
175,4	47,8	47,84	+ 0,04
131,7	50,8	50,84	+ 0,04
87,8	48,8	48,68	— 0,12

$$r = 22,46 + \frac{6612}{i} - \frac{379165}{i^2}.$$

36. Ces mêmes expériences ont été faites sur des dis lutions salines, sulfate de cuivre et du sulfate de zinc, toujours les résultats ont pu être représentés par une f mule analogue aux précédentes.

Avec le sulfate de zinc en dissolution concentrée et un d phragme de zinc non amalgamé, j'ai obtenu les résult consignés dans les tableaux suivants :

INTENSITÉ.	RÉSISTANCE OBSERVÉE.	RÉSISTANCE CALCULÉE.	DIFFÉRENCE.
Courant provenant d'une pile de 3 éléments de Bunsen.			
529,9	1,89	1,83	— 0,06
469,5	2,31	2,39	+ 0,08
390,7	2,73	2,86	+ 0,13
309,0	3,54	3,51	— 0,03
275,6	3,78	3,88	+ 0,10
241,9	4,20	4,35	+ 0,15
139,17	7,14	6,85	— 0,29
104,52	10,5	10,46	— 0,04
Courant provenant d'un seul couple de Daniell très-petit.			
241,92	4,41	4,35	— 0,06
207,91	5,04	4,93	— 0,11
173,63	5,25	5,73	+ 0,48
139,17	6,93	6,82	— 0,11
104,52	10,20	10,46	+ 0,17
69,76	10,5	10,60	+ 0,1

Ces deux tableaux ont été calculés avec la même formule

$$r = 0,1 + \frac{1150,8}{i} - \frac{30139}{i^2}.$$

37. Ces deux derniers tableaux ont une autre importance théorique, car ils nous montrent que les pertes aux changements de conducteurs ne dépendent que de l'intensité actuelle du courant et non de sa force à l'origine, ou de la force électromotrice de la pile. Remarquons qu'il n'en serait nullement ainsi du retour en arrière de l'aiguille aimantée produit par cette perte. J'ai répété cette comparaison plnsieurs fois et dans des conditions différentes, et je suis toujours arrivé au même résultat.

38. Cette dernière formule ne contient qu'un terme constant négligeable. Cette particularité tient en partie à la manière dont l'expérience a été faite. Dans ce dernier cas, le courant passait toujours à travers la dissolution contenue dans une auge, et la résistance était produite par un diaphragme de zinc interposé sur son chemin; en sorte que les deux tableaux qui précèdent ne renferment que les résistances au passage, tandis que, dans les autres, à cette résistance vient s'ajouter celle de la colonne liquide qui sépare les deux lames.

Le même fait se représente pour le sulfate de cuivre.

INTENSITÉ.	RÉSISTANCE OBSERVÉE.	RÉSISTANCE CALCULÉE.	DIFFÉRENCE.
224,9	7,24	7,20	0,00
207,1	7,98	7,94	0,00
190,8	8,61	8,61	0,00
173,63	9,45	9,43	0,00
156,4	10,71	10,40	— 0,31
139,2	11,55	11,57	0,00
121,9	13,23	13,10	— 0,13
104,5	14,91	15,12	+ 0,21
87,2	18,9	17,79	— 0,11
69,8	21,84	21,73	— 0,11
52,34	27,3	27,46	+ 0,16
34,9	36,54	37,04	+ 0,50

$$r = \frac{1724}{i} - \frac{150612}{i^2}.$$

39. Il ne faudrait pas en conclure cependant que, dans les formules où le terme constant existe, ce terme représente uniquement la résistance de la colonne liquide qui sépare les deux réophores. J'ai cherché à mesurer cette résistance directement pour les cas dans lesquels j'ai opéré. A cet effet, les réophores étaient d'abord disposés à une

distance de 5 millimètres; le courant ayant alors une certaine intensité, on écarte les réophores de 20 millimètres, c'est-à-dire du double de l'espace qui les séparait dans les expériences citées plus haut. Pour ramener le courant à son intensité primitive, il fallut diminuer l'empodiomètre des nombres inscrits dans la première colonne du tableau suivant, qui contient en regard les valeurs correspondantes des termes constants :

		Différences.
1	11,26	10,26
2,1	12,84	10,74
4,4	17,20	12,80
5,6	18,30	12,70

40. Les différences contenues dans la troisième colonne, et qui sont certainement plutôt trop faibles que trop fortes, me paraissent tenir très-probablement au dépôt de gaz qui s'effectue, au moins pour l'hydrogène, sur la surface des lames de zinc plongeant dans l'eau acidulée, dépôt qui ne peut s'effectuer sur le zinc ou le cuivre dans les dissolutions de ces métaux.

41. Si l'on admettait cette explication, et que l'on regardât la résistance de cette couche gazeuse comme entièrement comprise dans le terme constant, cette résistance serait de même nature que celle que tous les conducteurs opposent au passage du courant. Mais la perte totale au changement de conducteur est soumise à une toute autre loi dans les circonstances où j'ai opéré; et, dans ce cas, il est impossible d'assimiler la résistance au passage à la résistance au changement de conducteur. Le seul rapport, quoiqu'il soit encore éloigné, c'est que la résistance au changement de conducteur, mesurée comme je le fais, ne dépend sensiblement que de l'intensité actuelle du courant, et non de son intensité primitive.

42. M. Wheatstone, ainsi que nous l'avons vu (28), pense que la résistance au passage provient d'une force

électromotrice inverse, développée au contact du diaphragme et du liquide conducteur, et il admet que cette force électromotrice est constante. Cette hypothèse, dans l'état actuel de la science, ne rend pas plus compte que celle de M. Poggendorff des résultats que j'ai obtenus. En effet, M. Wheatstone écrit ainsi la loi de Ohm :

$$i = \frac{E - e}{l + r},$$

formule dans laquelle

i = intensité du courant,
E = la force électromotrice de la pile,
e = la force électromotrice inverse,
l = la résistance interpolaire,
r = la résistance de la pile.

Or, si λ égale la résistance au passage, on aura

$$\frac{E - e}{l + r} = \frac{E}{l + r + \lambda};$$

d'où

$$\lambda = \frac{e}{i};$$

c'est-à-dire que la résistance au changement de conducteur serait en raison inverse de l'intensité du courant, ce qui n'est pas.

43. Au reste, ce sujet est loin d'être épuisé; il faut étendre considérablement les résultats, étudier sur eux l'influence de la température, de la nature et de l'intensité de l'action chimique, de l'étendue des réophores ou diaphragmes; et, sans aucun doute, on arriverait ainsi à des résultats d'une grande importance pour la théorie de la pile.

QUATRIÈME PARTIE.

Des lois de la pile.

44. Les hypothèses de MM. Poggendorff et Wheatstone s'accordaient également bien toutes deux avec la formule établie par MM. Ohm et Pouillet pour représenter les lois de la pile, et qui s'écrit

$$i = \frac{E}{l + r}.$$

Dans la première, en effet, cette résistance se trouve englobée dans la valeur de l ou de r; dans la seconde, elle est comprise dans la valeur de E. Il n'en est plus de même de l'expression plus compliquée à laquelle je suis arrivé. La difficulté de faire concorder ces deux formules m'a fait entreprendre la série d'expériences dont je vais faire connaître les résultats.

45. Toutefois, auparavant, je ferai quelques observations sur les expériences sur lesquelles s'appuient ces formules. M. Fechner, qui a entrepris un grand nombre d'expériences pénibles sur ce sujet, avait reconnu que les formules de Ohm ne sont applicables qu'au moment où la pile commence à fonctionner, et que, lorsque le courant est établi, les actions chimiques qui, suivant ce physicien, en sont les conséquences, font naître des causes secondaires dont le calcul ne peut tenir compte. Je n'ai point opéré comme M. Fechner; j'ai attendu, au contraire, que l'action se fût bien établie et régularisée autant que possible, parce que je ne serais pas éloigné de croire que les actions que M. Fechner appelle secondaires sont, au contraire, principales dans une pile en activité; et que, d'ailleurs, je n'ai pas pu me mettre sous les yeux le travail du physicien allemand.

Quant aux travaux de M. Pouillet, je dirai que cet habile physicien a opéré sur les piles à courant constant

de Daniell, et que, dans certaines circonstances, les résultats qu'elles fournissent peuvent ne pas trop s'écarter des lois de Ohm.

46. Ma pile, aussi simple que possible, se composait de deux lames de 15 millimètres de large, l'une de cuivre, l'autre de zinc, plongeant de 50 millimètres dans un courant d'eau acidulée, à une distance de 20 millimètres l'une de l'autre. Le courant produit passait au travers du galvanomètre et d'un empodiomètre placés bout à bout.

L'eau acidulée étant de l'acide chlorhydrique étendu, je suis arrivé aux résultats suivants :

INTENSITÉ.	RÉSISTANCE additionnelle observée.	RÉSISTANCE CALCULÉE à l'aide de la formule de Ohm.	DIFFÉRENCE.
307,1	23,1	23,1	0,0
263,4	31,9	36,2	+ 5,3
219,6	45,8	55,35	+ 9,55
174,8	68,2	83,6	+ 15,4
131,9	111,6	130,6	+ 19,0
87,9	224,7	224,7	0,0
73,3	304,5	281,3	— 23,2
58,6	462,0	365,9	—107,1
44,0	798,0	507,2	—290,8

$$i = \frac{11831,6}{l + 57,75}.$$

47. Le calcul et l'expérience sont donc très-éloignés. Mais admettons, avec MM. Ohm et Pouillet, que la force électromotrice d'une pile est constante, ce qui est admettre en principe la loi qui nous occupe. La résistance au changement de conducteur n'étant pas de même nature que la résistance au passage, il devient nécessaire d'isoler ces deux quantités, et dès lors notre formule se transforme en

$$i = \frac{E}{l + r' + \frac{a}{i} - \frac{b}{i^2}},$$

qui elle-même nous donne

$$i = \frac{E' + \frac{b}{i}}{l + r'}.$$

Si nous appliquons cette formule ainsi modifiée aux résultats suivants, elle devient

$$i = \frac{4022 + \frac{540438}{i}}{16,4 + l};$$

et, en la calculant, elle donne :

INTENSITÉ.	RÉSISTANCE additionnelle observée.	RÉSISTANCE CALCULÉE.	DIFFÉRENCE exprimée en degrés.
307,1	23,1	23,1	0°,0
219,6	45,8	45,57	0,0
174,8	68,2	68,2	0,0
131,9	111,6	111,7	0,0
87,9	224,7	227,2	+ 0,6
73,3	304,5	309,7	+ 0,7
58,6	462,0	457,4	— 0,3
44,0	798,0	662,72	— 2,3

L'acide sulfurique a donné des résultats analogues :

INTENSITÉ.	RÉSISTANCE additionnelle calculée par la formule A.	RÉSISTANCE observée.	DIFFÉR.	RÉSISTANCE calculée par la formule B.	DIFFÉR.	DIFFÉR. en degrés.
261,9	1,1	7,4	— 6,3	7,5	+ 0,1	"
240,4	12,4	16,8	— 4,4	16,9	+ 0,1	"
218,7	26,0	28,55	— 2,55	28,6	+ 0,05	"
197,1	42,5	43,2	— 0,7	43,2	0,0	"
175,4	63,2	62,1	+ 1,1	62,0	— 0,1	"
153,5	90,0	87,2	+ 2,8	87,3	+ 0,1	"
131,7	125,5	122,0	+ 3,5	122,5	+ 0,5	"
109,8	175,6	175,4	+ 0,2	175,1	— 0,3	"
87,8	250,9	262,0	— 11,1	261,4	— 0,6	"
65,89	375,7	424,0	— 48,3	423,2	— 0,8	"
50,6	527,5	650,5	—123,0	650,1	— 0,4	"
44,0	624,7	817,0	—192,3	814,9	— 2,1	0,6

Formule A. $i = \dfrac{32980,6}{l + 124,8}.$

Formule B. $i = \dfrac{21245,8 + \dfrac{808208}{i}}{l + 85,4}.$

INTENSITÉ.	RÉSISTANCE observée.	RÉSISTANCE calculée par la formule A.	DIFFÉR.	RÉSISTANCE calculée par la formule B.	DIFFÉR.
261,9	22,1	17,9	− 4,2	22,0	− 0,1
240,4	33,1	31,0	− 2,1	33,1	0,0
218,7	46,8	46,8	0,0	46,8	0,0
197,1	63,7	66,0	+ 2,3	63,8	+ 0,1
175,4	85,5	90,1	+ 4,6	85,5	0,0
153,5	114,4	121,3	+ 6,9	114,4	0,0
131,7	154,1	162,6	+ 8,5	154,0	− 0,1
109,8	212,0	220,7	+ 8,7	212,2	+ 0,2
87,8	308,2	308,2	0,0	308,2	0,0
65,89	468,9	453,4	− 15,5	470,4	+ 1,5
44,0	875,0	743,0	−132,0	868,3	− 6,7

Formule A. $i = \frac{38342}{l + 128,5}$.

Formule B. $i = \frac{27714,7 + \frac{642743}{i}}{l + 92,3}$.

L'acide sulfurique donne des résultats analogues représentés par les formules suivantes :

$$i = \frac{55167 + \frac{1230058}{i}}{l + 103,9},$$

$$i = \frac{44518 + \frac{1615000}{i}}{l + 73,5},$$

$$i = \frac{33065 + \frac{1527128}{i}}{l + 40,6},$$

$$i = \frac{22261 + \frac{494822}{i}}{l + 87,5},$$

$$i = \frac{62222 + \frac{1563078}{i}}{l + 49,5}.$$

L'acide nitrique m'a donné

$$i = \frac{20584 + \frac{2759313}{i}}{l + 66}.$$

48. La méthode employé par M. Wheatstone, pour comparer les forces électromotrices des diverses piles, ne me paraît donc pas sans inconvénients. Cet habile physicien prend pour mesure proportionnelle de ces forces la résistance additionnelle qu'il faut introduire dans le circuit pour ramener le courant d'une intensité donnée à une autre également déterminée. Or, si je compare de cette manière deux de mes piles montées, l'une avec de l'acide sulfurique, l'autre avec de l'acide nitrique, je trouve pour expression du rapport de leurs forces électromotrices,

Entre les limites d'intensité	430,9 et 261,9	1,87
	261,9 et 109,8	1,47.

En comparant de même deux piles montées, l'une avec de l'acide sulfurique, l'autre avec de l'acide chlorhydrique, j'ai obtenu

Entre les limites d'intensité	430,9 et 261,9	1,74
	261,9 et 109,8	1,68.

Non-seulement le rapport change, mais il change inégalement; et la même variation se représente, lorsque l'on considère des piles chargées avec de l'acide sulfurique à divers degrés de dilution :

Entre les limites d'intensité	261,9 et 197,1	1,155
	197,1 et 131,7	1,089
	87,8 et 44,0	1,007.

49. Ainsi donc, quels que soient les phénomènes à l'origine, ceux qui se produisent quand une pile simple est en

activité ne me paraissent pas pouvoir être représentés par la loi de Ohm. Il existe un élément de la question dont l'auteur n'a point tenu compte.

Mes formules sont-elles l'expression vraie du phénomène? Je n'oserais m'en flatter; j'ai même quelques raisons de croire que, pour des intensités beaucoup plus faibles que celles pour lesquelles je les ai calculées, elles s'écarteraient sensiblement de l'expérience. Les phénomènes sont probablement plus complexes que les formules qui les représentent, et celles-ci ne doivent être considérées que comme les premiers termes du développement de la véritable fonction qui nous est inconnue.

A mesure que nous pénétrerons plus avant dans l'étude de cet important sujet, peut-être verrons-nous la question s'éclaircir; mais il ne faut pas perdre de vue que nous sommes ici sous l'influence des forces moléculaires agissant à de petites distances, et que, de toutes les questions dont s'occupe la physique, c'est incontestablement la plus obscure.

50. Quoi qu'il en soit, un point extrêmement intéressant à connaître, c'est l'origine du terme en i qui acquiert une si grande importance dans mes formules. Est-il indépendant de la force électromotrice, et ne doit-il être attribué qu'aux résistances que le courant doit surmonter dans sa marche? Ou bien, la force électromotrice elle-même est-elle liée à ces résistances aux changements de conducteurs, et n'en serait-elle pas une conséquence, jusqu'à un certain point du moins?

Cette question embrasse toute la théorie des piles; aussi suis-je bien loin d'avoir la prétention de la résoudre maintenant. Toutefois je suis arrivé à quelques résultats qui, s'ils étaient suffisamment établis par l'expérience, me paraîtraient en opposition avec des lois généralement acceptées dans la science.

51. La théorie de Volta, au milieu des modifications

nombreuses qu'elle a éprouvées, suppose que le contact seul de deux corps peut développer une force en vertu de laquelle les électricités, séparées aux points de contact, s'en vont d'une manière continue, dans les conducteurs qui réunissent les deux corps électromoteurs, recomposer le fluide neutre qui leur a donné naissance. Il est bien probable que les corps ont chacun une capacité électrique différente, comme leur capacité calorifique; il est certain aussi que même l'électricité de tension, lorsqu'elle est très-faible, éprouve un obstacle dans sa transmission, quand elle passe d'un conducteur dans un autre; bien plus, M. de la Rive a montré que l'électricité positive passe plus facilement du cuivre au zinc que du zinc au cuivre; enfin il paraîtrait bien que deux corps en contact peuvent donner des signes électriques sans l'intervention des actions chimiques ordinaires : mais si tout cela peut rendre compte d'une inégale distribution des deux fluides sur une série de conducteurs en contact, il nous est bien difficile d'y voir une force continue et constante comme la force électromotrice.

52. L'objection inverse me paraît applicable à la théorie opposée. Dans l'action chimique nous voyons une force qui dure autant que l'action elle-même; mais cette force acceptée, pourquoi les fluides prennent-ils une direction plutôt qu'une autre? Et puisque l'action chimique est restreinte, qu'elle ne se propage pas comme un flux de chaleur, pourquoi les deux fluides ne se réunissent-ils pas sur la surface même où ils se sont séparés, comme M. de la Rive admet que cela a lieu pour une partie de ces fluides?

53. Dans l'état actuel de la science, je ne connais pas une seule objection contre l'une des théories, qui ne puisse être retorquée contre l'autre. Il n'y a pas de courant sans action chimique, je l'admets; mais prenons une pile, réduisons à moitié l'intensité du courant qu'elle fournit par une addition convenable des résistances, et nous verrons

immédiatement l'action chimique se réduire sensiblement à moitié. L'action chimique d'un courant suit donc les variations imprimées d'une manière quelconque au courant, et, par conséquent, on pourrait dire également bien, que c'est le courant qui développe les actions chimiques. Bien plus, on admet que le courant produit par la dissolution de 1 gramme de zinc est capable de précipiter 1 gramme de zinc de cette dissolution. Mais, alors, quelle est donc la force qui fait que le courant surmonte les obstacles semés sur la route?

54. Au reste, je n'attache pas à ces objections une importance exagérée, parce que je n'ai pas une foi entière dans la rigoureuse exactitude des faits sur lesquels elles s'appuient. En effet, d'après une des lois établies par M. Faraday, si nous plaçons plusieurs couples élémentaires à la suite les uns des autres, le même courant les traversant tous, dans tous doit se dissoudre la même quantité de zinc. Je n'ai pu faire encore qu'une expérience sur ce sujet, à cause du grand nombre de questions que j'ai dû embrasser dans ce travail préliminaire; mais cette expérience est loin d'être d'accord avec la loi de M. Faraday.

55. Trois couples, aussi semblables que possible, mais plongeant dans des dissolutions différentes d'acide sulfurique, furent mis à la suite l'un de l'autre. Le courant auquel ils donnèrent naissance fut dirigé au travers de la boussole, et, à l'aide de l'empodiomètre, maintenu constant pendant deux heures. Les lames de zinc amalgamé, pesées avant l'expérience, furent pesées après; les nombres obtenus pour représenter la quantité de zinc dissous, furent

18 milligrammes
19
25

qui, comme on voit, diffèrent très-notablement.

56. Le fait le plus remarquable est le rapport qui existe entre ces quantités de métal dissous, les forces électromo-

trices de chacun de ces couples considérées séparémen les résistances que le courant éprouve à passer de la di lution dans la lame de zinc, et réciproquement.

Les forces électromotrices de ces 3 couples sont re sentées par les formules citées précédemment :

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} i &= \frac{22261 + \frac{494822}{i}}{l + 87,5}, \\ i &= \frac{33065 + \frac{1527128}{i}}{l + 40,6}, \\ i &= \frac{45518 + \frac{1615000}{i}}{l + 73,5}. \end{aligned}\right.$$

Les résistances le sont par les formules

$$(2)\quad \left\{\begin{aligned} r &= 18,3 + \frac{6762,6}{i} - \frac{305412}{i^2}, \\ r &= 17,20 + \frac{8167,4}{i} - \frac{426927}{i^2}, \\ r &= 12,84 + \frac{7612}{i} - \frac{449212}{i^2}. \end{aligned}\right.$$

Si nous faisons, dans les trois premières formules $i = 515$, intensité du courant fourni par les 3 couples nis dans l'expérience précédente, nous trouvons les nom

22262,8,
33070,7,
45524,0

pour représenter les forces électromotrices de nos 3 ples. Or il existe une proportionnalité très-approché tre ces trois derniers nombres et le produit des te négatifs des formules (2) par les nombres 18, 19, car la proportionnalité rigoureuse exigerait les nombr

18,2,
19,1,
25,0.

57. C'est-à-dire que, dans ce cas, la force électromotrice paraît être sensiblement proportionnelle au produit de l'action chimique par le terme négatif des résistances. Ce fait, rapproché de la découverte de M. de la Rive sur l'inégale facilité de transmission de l'électricité statique des deux côtés de la surface de séparation des deux métaux, me porterait à penser que le terme négatif, dans l'expression des résistances, se rapporterait plus spécialement à la résistance au passage du métal dans l'acide. Cette portion négative de la résistance totale aurait la forme $-\frac{a}{i}-\frac{b}{i^2}$, dans laquelle $\frac{b}{i^2}$ pourrait être attribué aux actions chimiques : c'est à elle qu'il faudrait rattacher la direction du courant; dès lors, la force électromotrice de la pile serait, en désignant par C l'intensité de l'action chimique, représentée par l'expression

$$AC\left(\frac{a}{i}+\frac{b}{i^2}\right),$$

qui se réduirait sensiblement à

$$A'a+\left(\frac{A'b}{i}\right).$$

Les résistances au changement de conducteurs autres que celle qui se manifeste à l'origine du courant, modifieraient le terme en i sans changer la forme de l'expression.

58. Que la relation que je viens de faire connaître soit réelle, ou qu'elle ne soit que l'effet d'un hasard, je crois qu'il n'est plus possible de négliger, dans l'examen d'une pile, la valeur et l'influence des résistances aux changements de conducteurs; j'irai plus loin, et je dirai que toute étude faite sur la théorie de la pile devra être précédée, pour s'appuyer sur elle, d'une étude attentive des pertes aux changements de conducteurs et de toutes les circonstances qui peuvent influer sur elles. Ce n'est que de cette manière

que l'on pourra reconnaître le rôle des actions dans la pile. Beaucoup d'autres questions se r celles-là, qui peuvent également jeter un grand nature de l'électricité: telles sont, par exemp leur développée dans les corps par le passage d'u comparée à la conductibilité de ce corps; la chal par un courant passant d'un conducteur dans ou réciproquement du second au premier, con perte d'électricité dans cette circonstance; la c chaleur dégagée dans une combinaison chimique à la force électrogénérante qui accompagne cett

59. Jusqu'ici, les deux théories de la pil s'isoler de plus en plus. Je crois que cette tend cheuse: isolées, aucune des deux ne rend com manière satisfaisante, des phénomènes produits rapprochées, elles se soutiennent, se complèten ment. D'ailleurs, il ne faut pas oublier que, si est indispensable à l'expérimentateur pour le gu lieu d'un dédale de faits, il est non moins in que cette théorie ne soit entre ses mains qu'un i et que les faits conservent toujours à ses yeux u dérance incontestée.

OBSERVATIONS

Physiques et géologiques sur les principaux geysirs d

PAR M. A. DESCLOIZEAUX.

(L'orthographe islandaise a été observée dans ce Mén

On donne généralement, en Islande, le non à une source thermale jaillissante, et l'on réser de *hver* (chaudron) et *laug* (bains) aux sourc ment bouillonnantes, ou tout à fait tranquill

s des bassins presque toujours réguliers, circu-
a elliptiques.

urces jaillissantes les plus célèbres par leur vo-
ar la beauté de leurs éruptions et par l'importance
ôts qu'elles ont formés et qu'elles forment encore
ours, sont celles que l'on désigne sous les noms de
Geysir et de *Strokkur*.

que la plupart des voyageurs qui ont visité l'Islande
crit les éruptions de ces deux sources, dont ils ont
oins, et que quelques-uns en aient publié des des-
z exacts, je crois devoir rappeler ici comment se
phénomène.

rand Geysir, dont les eaux, comme je le dirai plus
sont construit un bassin très-régulier, en forme de
cône surbaissé, les éruptions sont précédées par
mations souterraines qu'on a toujours comparées,
tesse, à un bruit lointain d'artillerie, et qui ébran-
ez fortement la base et les parties latérales du cône.
ite de chaque détonation, la colonne d'eau qui oc-
canal central est soulevée, sous forme de demi-
à quelques mètres au-dessus de la surface du bassin;
ut rentre dans le calme. Ces détonations et ces sou-
nts de la masse liquide se produisent assez régulière-
outes les deux heures, ainsi que nous l'avons constaté
e série de plusieurs jours d'observations; et, par
uent, elles sont loin d'annoncer toujours une grande
on : mais, quand celle-ci doit avoir lieu, des déto-
s plus fortes et plus rapprochées que les premières
entendre, les soulèvements de la colonne centrale
nent de plus en plus considérables, et tout à coup
mense colonne d'eau, de 3 mètres de diamètre à sa
s'élève dans les airs à une hauteur qui varie entre 30
mètres, s'épanouit en gerbe à son sommet, et re-
en partie dans la grande vasque, de 18 mètres de
tre, qui forme le bassin de la source; le reste de la

masse d'eau inonde les parois extérieures du cône, et se répand dans les petits ruisseaux qui sillonnent le plateau sur lequel repose ce cône.

La colonne d'eau n'atteint généralement sa plus grande hauteur que lorsque plusieurs jets consécutifs et séparés par des intervalles très-courts ont préparé l'observateur au magnifique spectacle que le Geysir lui réserve pour la fin de l'éruption, comme un habile artificier qui termine son spectacle par un splendide bouquet. La durée de ces éruptions est de cinq à sept minutes.

Au Strokkur, les choses se passent un peu différemment, et la forme du canal qui livre passage aux eaux jaillissantes est sans doute la principale cause qui imprime au phénomène un cachet particulier.

Dans ce canal, qui représente un puits à rez-terre, l'eau se tient à 3 mètres environ au-dessous du sol, et elle oscille sans cesse en bouillonnant.

Lorsqu'on cherche à déterminer une éruption artificielle en couvrant la surface de l'eau avec des mottes de terre ou de gazon, ou bien lorsqu'une éruption naturelle va avoir lieu, ce bouillonnement cesse pendant quelques instants, et un jet aigu, lancéolé, s'élance tout à coup à une certaine hauteur; il est bientôt suivi d'un autre, lequel est à son tour remplacé par une série de colonnes étroites, très-aiguës au sommet, à contours dentelés, qu'on ne saurait mieux comparer qu'à d'immenses ifs. Ces colonnes, qui se succèdent quelquefois pendant douze à quinze minutes, atteignent des hauteurs très-diverses, et qui s'élèvent, comme au Geysir, jusqu'à 50 mètres.

Lorsque les éruptions du Strokkur ont lieu naturellement, l'eau jaillissante est tout aussi limpide que celle du Geysir; et, si le temps est calme et qu'on jouisse d'un beau soleil, rien ne saurait rendre la magnificence de ces immenses colonnes d'eau limpide, parfaitement verticales, et reflétant les brillantes couleurs de l'arc-en-ciel.

Mais si l'on a excité le Strokkur par des mottes de terre ou de gazon, l'eau se charge d'une couleur noire, souvent très-foncée, et le phénomène perd beaucoup de sa splendeur.

Avant de passer aux résultats des expériences thermométriques et des diverses observations faites au Geysir et au Strokkur, je vais décrire, d'une manière sommaire, la position topographique et géologique de ces deux sources, car la partie géologique du *Voyage en Islande*, de la Commission scientifique du Nord, contient sur ce sujet des détails assez étendus.

Les deux principaux geysirs de l'Islande sont situés dans la partie sud-ouest de l'île, à 87 kilomètres, en ligne droite, à l'est-nord-est de Reykjavík, et à 46 kilomètres au nord-ouest de l'Hekla. Ces fontaines, accompagnées d'un grand nombre de *hvers* et de *laugs*, occupent un espace de 500 mètres du nord au sud, sur 100 mètres de l'est à l'ouest, vers la partie septentrionale d'un grand plateau de tuf volcanique, bordé de trois côtés par de grands glaciers ou *Jökulls*, dont les principaux sont : au nord, le Láng-Jökull ; au nord-est, l'Hofs-Jökull et l'Arnarfells-Jökull ; à l'est, le Skaptár-Jökull ; au sud, l'Hekla et le Torfa-Jökull.

Ce vaste plateau est traversé, du nord-est au sud-ouest, par deux des plus grandes rivières de l'Islande, la Hvítá et la Thjórsá, et par leurs nombreux affluents : ces deux rivières principales, qui prennent leurs sources, la première dans les neiges du Láng-Jökull, et la seconde au pied de l'Arnarfells-Jökull, viennent se jeter à la mer dans la partie sud-ouest du plateau, terminé de ce côté par des plages basses sablonneuses.

En un grand nombre de points du plateau qui renferme les geysirs, s'élèvent des montagnes affectant souvent la forme de cônes isolés, composés d'un conglomérat à noyaux de basalte et d'un tuf brun, dont le principal élément paraît être le minéral que M. Sartorius de Waltershausen a

reconnu dans les *tufs* anciens de l'Etna, et qu'il a nommé *palagonite*. La hauteur de ces montagnes, dont plusieurs ont conservé l'apparence de cratères d'éruption et offrent encore, sur leurs pentes ou à leur base, des débris de coulées de lave, ne dépasse pas 500 ou 600 mètres.

Outre ces cônes, on rencontre quelques collines de phonolite à pâte grise, renfermant de nombreux cristaux de feldspath, et de très-petits cristaux de pyroxène : quelques lambeaux de trapp ancien, ou basalte compacte, souvent divisé en colonnes, apparaissent aussi à la surface du plateau ; et une sorte de pechstein vitreux, vert et rougeâtre, qui semble être le résultat de la fusion du phonolite par le basalte, se montre ordinairement au contact de ces deux roches.

La colline la plus voisine des geysirs, dont elle n'est distante que d'environ 360 mètres, vers l'ouest, consiste en couches bouleversées et presque verticales d'un phonolite gris-bleuâtre, très-délitable à la partie inférieure, où il offre de nombreuses traces d'usure et une légère altération par les eaux thermales, mais tenace et assez homogène au sommet.

On peut évaluer à 75 mètres la hauteur, au-dessus de la plaine, de cette colline, qui porte le nom de Laugafjall. A partir du pied de son escarpement oriental, s'étend, sur une longueur d'environ 350 mètres, un terrain ondulé, entièrement composé d'anciennes concrétions siliceuses, légèrement altérées et friables. Ce terrain, dont les mamelons les plus élevés atteignent à peu près 25 à 30 mètres au-dessus de la plaine, est percé d'une multitude de trous par où s'échappent encore de la vapeur d'eau et de l'hydrogène sulfuré ; de petites quantités d'alun et de soufre se déposent sur les bords de quelques-uns de ces trous, dont l'un est situé au pied même de la colline trachytique.

L'existence d'un ancien terrain siliceux, aussi puissant que celui dont je viens de parler, paraît certainement due à de nombreux geysirs éteints, dont les abondants dépôts

sont arrivés à fermer complétement les orifices par lesquels se manifestaient leurs éruptions.

La partie inférieure de cet ancien terrain est séparée des dépôts du Grand Geysir actuel par un petit ravin de 2 mètres de profondeur, situé à une dizaine de mètres du bassin du geysir, et dirigé à peu près du sud au nord.

Les parois de ce ravin, d'où se dégagent aussi, en plusieurs points, des vapeurs acides, permettent de reconnaître, tant dans la formation ancienne que dans la formation moderne, de nombreuses assises de concrétions siliceuses d'aspect très-varié, répandues au milieu d'une argile bolaire où la couleur rouge domine.

Sur la paroi droite, qui limite les dépôts du geysir actuel, et dans une argile très-plastique, on rencontre de petites tiges de bouleau, de la grosseur de celles qui vivent encore dans la contrée, entièrement silicifiées, et converties en calcédoine; l'argile elle-même est pétrie de petits cristaux de pyrite blanche, formée aux dépens du fer qu'elle contient et du soufre des fumerolles.

Au-dessus des tiges calcédonieuses, et en s'avançant vers les couches de concrétions les plus modernes, on ne trouve plus que des feuilles de bouleau et un lacis de plantes herbacées formant une sorte de travertin siliceux. Dans cette même partie, et toujours au milieu d'une argile rougeâtre, j'ai observé une couche mince, très-régulière et très-étendue de calcédoine zonée; cette substance, translucide tant qu'elle reste plongée dans l'argile humide, devient opaque et d'un blanc d'émail par une simple dessiccation à l'air libre, sans pouvoir reprendre sa translucidité, même par une immersion prolongée.

Les bords de la petite rivière la Beiná, qui coule à 300 mètres à l'est du Geysir, et dans laquelle vient se jeter une partie des eaux qui se déversent après chaque éruption, m'ont présenté un fait du même genre: au milieu d'un lacis de plantes silicifiées formant plusieurs couches, dont

l'épaisseur totale dépasse 3 mètres, nous avons rencontré de petites portions de silice, qui jouent parfaitement l'opale noble tant qu'elles sont fortement hydratées, mais qui ne conservent leurs vives couleurs qu'en restant plongées dans l'eau, ou à l'abri de la dessiccation. Ne peut-on pas conclure de là que les opales et les calcédoines de quelques terrains volcaniques anciens doivent leur origine à des phénomènes semblables à ceux des geysirs actuels de l'Islande?

La parqi gauche du petit ravin dont il a été question plus haut, qui limite les dépôts des anciens geysirs éteints, ne nous a pas offert de bois calcédonieux, mais nous en avons extrait des tiges de bouleau transformées en silice blanche très-friable, qui paraissent provenir d'individus plus gros que ceux qu'on rencontre aujourd'hui en Islande. Quelques échantillons de ces bois, où le microscope permet de reconnaître encore les cellules et quelques vaisseaux, sont pénétrés, en divers sens, de petites racines qui semblent appartenir à la même espèce; on pourrait sans doute conclure de là que les grosses tiges étaient déjà à un état de décomposition assez avancé, lorsque la silice est venue pénétrer leur tissu: circonstance qui expliquerait peut-être pourquoi ces bois n'ont pas été transformés en calcédoine, mais en silice pulvérulente.

Il est toujours certain qu'un bois de bouleaux a existé entre les anciens et les nouveaux geysirs; et, comme ces arbres ne peuvent vivre là où le sol est recouvert de concrétions siliceuses, il faut bien admettre que ces deux classes de fontaines n'ont pas existé simultanément, et que les geysirs modernes ont succédé aux geysirs primitifs, lorsque les orifices de ces derniers devinrent insuffisants pour livrer passage aux masses d'eau qu'ils devaient rejeter (1).

Quant à la durée des anciens phénomènes, la puissance de 25 mètres au moins, du terrain qu'ils ont formé, suppose

(1) Une description très-détaillée des terrains formés par les geysirs anciens et nouveaux a été donnée par M. Robert dans la partie géologique du voyage de la Commission scientifique du Nord en Islande.

qu'elle a été très-considérable. En effet, les concrétions déposées par les geysirs actuels n'ont pas encore dépassé une épaisseur de 4 à 5 mètres, et tout semble prouver que, depuis les temps historiques de l'Islande, l'accroissement de cette épaisseur, qui se répartit sur une surface assez étendue, a été très-faible, de sorte qu'on doit attribuer aux geysirs modernes eux-mêmes une bien haute antiquité (1).

Les deux sources jaillissantes dont j'ai principalement cherché à déterminer les températures, pendant mon séjour dans cette localité, avec M. Bunsen, de Marbourg, sont le Grand Geysir et le Strokkur.

Je vais d'abord m'occuper du Grand Geysir.

Les seules observations un peu exactes que l'on possédait jusqu'à présent sur la température de cette fontaine sont dues à M. Lottin, membre de la Commission scientifique du Nord, qui visita l'Islande en 1836; mais ces observations laissaient encore à désirer, soit à cause de la méthode même suivie par M. Lottin, soit parce que les expériences n'avaient pas été assez répétées pour embrasser les diverses phases des moments de calme et d'éruptions du geysir.

Les déterminations que nous avons faites, M. Bunsen et moi, ont été prises immédiatement avant une grande éruption, immédiatement après cette éruption, et dans l'intervalle de deux grandes éruptions consécutives.

Les thermomètres que j'ai employés étaient des thermomètres à déversement, construits par Bunten, sur les indications de M. Regnault : ils se composaient d'un petit réservoir cylindrique, surmonté d'une tige bien calibrée et divisée en parties d'égale capacité; cette tige se terminait par une pointe très-effilée aboutissant presqu'au sommet d'un petit chapeau en verre mince, soudé au haut de la tige, à l'endroit où son diamètre commençait à diminuer, et contenant un petit excès de mercure.

---

(1) *Voyez* la note de la page 465.

Pour mettre ces thermomètres en observation, on remplissait entièrement la tige de mercure, à la température ambiante, puis on la plongeait, à côté d'un bon étalon, dans un bain dont la température était à peu près constante, et inférieure à celle que l'on voulait observer : une portion du mercure de la tige se déversait dans le petit réservoir supérieur. Lorsque le mercure était stationnaire et occupait exactement l'extrémité de la petite pointe effilée, on notait la température de l'étalon ; le thermomètre, enfermé dans un étui en cuivre ou en fer, dont le couvercle fermait hermétiquement, au moyen de vis et de mastic au minium, était descendu dans la source : après un séjour de trente minutes, on le remontait et on le comparait de nouveau avec l'étalon ; le mercure s'arrêtait à une certaine division de la tige, et la quantité de mercure sortie de la tige pendant l'observation, transformée en degrés centigrades et ajoutée à la première température indiquée par l'étalon, donnait la température de la source.

Les thermomètres employés par M. Bunsen étaient fondés sur le même principe ; seulement, au lieu d'une capsule soudée à la partie supérieure de la tige, l'ouverture capillaire de celle-ci était fermée par une petite pointe de fer, maintenue verticale au moyen d'un ressort, que le mercure pouvait soulever pour se déverser et se perdre dans l'étui.

Dans chacune des cinq expériences que nous avons faites au Grand Geysir, nous avons employé cinq thermomètres disposés sur une seule ligne, et séparés par des intervalles à peu près égaux.

On sait que le Grand Geysir s'est formé par des incrustations successives, un bassin très-régulier, ayant la forme d'un cône tronqué, dont les pentes extérieures sont en moyenne de 8 degrés, et dont le sommet est occupé par une cuvette ou vasque, présentant seulement sur les bords quelques petites échancrures par où s'écoule le trop-plein

des eaux, lorsque leur niveau s'élève. L'inclinaison des parois de cette cuvette est, en moyenne, de 13 degrés.

Au centre du bassin se trouve un puits circulaire qui paraît parfaitement régulier, aussi loin que l'œil peut y plonger. Entre deux éruptions consécutives, ce puits et la cuvette qui l'entoure sont complétement remplis d'eau, dont une très-faible portion seulement déborde après les soubresauts qui ont lieu toutes les heures et demie environ : mais immédiatement après les grandes éruptions, la cuvette se vide complétement, et dans le puits, l'eau s'abaisse au-dessous du fond de la cuvette, de 1 mètre à 2^{m},50, suivant que la colonne jaillissante a atteint une plus ou moins grande hauteur; le niveau primitif ne se rétablit qu'après six ou sept heures.

Voici les principales dimensions que nous avons trouvées pour les diverses parties du Geysir :

	m
Diamètre du bassin ou cuvette, sur les bords, du nord au sud	16,00
Diamètre du bassin ou cuvette, dans le sens perpendiculaire	18,00
Diamètre du puits central	3,00
Profondeur du puits, y compris celle du bassin:	
1°. Dans le sens du premier diamètre	23,50
2°. Dans le sens du deuxième diamètre	21,50
Profondeur de la cuvette au centre	1,57

Comme nous avons eu soin, à chaque expérience, d'intervertir l'ordre de nos thermomètres, afin que leurs indications pussent se contrôler, j'indiquerai par des numéros et par la lettre B ceux de M. Bunsen, et par la lettre D ceux qui m'appartenaient.

On conçoit que la température à la surface de l'eau qui remplit le bassin doit être excessivement variable; car cette température dépend à la fois, de la température des parois du bassin, de celle de l'air, de la force et de la direction du vent, et de l'état hygrométrique de l'atmosphère, qui permet une évaporation plus ou moins prompte.

Aussi les nombres donnés par les différents voyageurs, pour la température de l'eau au bord du bassin, sont-ils fort peu concordants; nous avons nous-même fait une série d'observations, dont les termes diffèrent considérablement entre eux.

Voici ces observations :

		Tempér. au bord.
Le 3 juillet 1846, à 10h.30m du matin;	bassin rempli...	86°,0
Le 3 juillet 1846, à 10.58 du matin;	*Id*.........	89,0
Le 3 juillet 1846, à 11.30 du matin;	*Id*.........	88,0
Le 3 juillet 1846, à 3.25 du soir;	*Id*.........	89,7
Le 4 juillet 1846, à 12.35 du soir;	*Id*.........	76,0
Le 4 juillet 1846, à 1.17 du soir;	*Id*.........	85,0
Le 9 juillet 1846, à [illegible]50 du soir;	bassin à moitié plein.	82,5 au vent.
Le 9 juillet 1846, à [illegible]50 du soir;	*Id*.........	86,0 sous le vent

Nous admettrons qu'en moyenne, la température de l'eau à la surface et au centre du bassin est de 85 degrés.

Le tableau suivant indique les températures trouvées en différents points de la colonne liquide, immédiatement avant une grande éruption :

Troisième expérience.			*Quatrième expérience.*		
Le 7 juillet, à $2^h 55^m$ du soir: quatre heures avant une grande éruption. Bassin rempli : profondeur totale, $23^m,50$; longueur de la ligne, $22^m,85$.			Le 7 juillet, à $6^h 58^m$ du soir: dix minutes avant une grande éruption. Bassin rempli: profondeur totale, $23^m,50$; longueur de la ligne, $22^m,85$.		
		Hauteurs.			Hauteurs.
	85°,0.	..22m,85		85°,0	..22m,85
Therm. n° 1, D.	85,2.	..19,55	Therm. n° 5, D.	84,7.	..19,55
Therm. n° 2, B.	106,4.	..14,75	Therm. n° 1, B.	110,0.	..14,75
Therm. n° 5, D.	120,4.	...9,85	Therm. n° 6, D.	121,8.	...9,85
Therm. n° 6, D.	123,0.	...5,00	Therm. n° 1, D.	Sans résultat	...5,00
Therm. n° 1, B.	127,5.	...0,30	Therm. n° 2, B.	126,5.	...0,30
		Fond.			Fond.
Température moyenne de la colonne d'eau, 108°,33.			Température moyenne de la colonne d'eau, 109°,19.		

La température moyenne de la colonne d'eau a été obtenue en multipliant la demi-somme des indications de deux thermomètres consécutifs, par l'intervalle qui les sépare, et divisant la somme de tous ces produits, par la somme des intervalles, ou la longueur de la ligne.

Douze minutes après la quatrième expérience, à 7^h 40^m du soir, eut lieu la grande éruption.

Voici les résultats de la cinquième expérience commencée le 7 juillet, à 9^h 45^m du soir, deux heures après la grande éruption; bassin à moitié rempli : hauteur de la colonne liquide, 22^m,75; longueur de la ligne, 22^m,50.

		Hauteurs
	° 85,0...	m ..22,50
Thermomètre n° 1, D.......	103,0...	..13,50
Thermomètre n° 3, D..... .	121,0...	...9,70
Thermomètre n° 5, D.......	Perdu.	...4,90
Thermomètre n° 6, D..... .	122,5...	...0,30
		Fond.

Température moyenne de la colonne d'eau...... 108°,83.

Les trois tableaux précédents montrent d'une manière évidente que la température moyenne de la colonne d'eau qui remplit le puits central du Grand Geysir, restant d'ailleurs constante, la distribution de la température, en différents points de cette colonne, varie avec le moment où l'observation a été faite. On voit, en examinant ces tableaux, qu'il y a au fond du puits un maximum, immédiatement avant les éruptions, qu'on peut évaluer à 127 degrés; et un minimum, immédiatement après, qu'on peut évaluer à 123 degrés.

Les résultats consignés dans les deux tableaux suivants, obtenus à des époques différentes, entre deux grandes éruptions consécutives, montrent que le phénomène se passe toujours de la même manière, et avec assez de régularité :

Première expérience.

Le 6 juillet, à $0^h 30^m$ du matin : trois heures après une grande éruption, et onze heures avant l'éruption suivante. Bassin à moitié plein : hauteur de la colonne liquide, $22^m,75$.

		Hauteurs.
	$85^\circ.0.$	$.22^m,50$
Therm. nº 5, D.	95,0.	.19,70
Therm. nº 3, D.	109,0.	.16,30
Pas de résultat.		.12,90
Therm. nº 2, B.	121,1.	..9,50
Therm. nº 1, B.	121,6.	..6,00
Nombre correspondant de la cinquième exp.	122,5	..0,30
		Fond.

Température moyenne de la colonne d'eau, 112°,68.

Deuxième expérience.

Le 6 juillet, à $8^h 20^m$ du soir : neuf heures après une grande éruption, et vingt-trois heures avant l'éruption suivante. Bassin rempli : haut. de la col., $23^m,50$; longueur de la ligne, $22^m,85$.

		Hauteurs.
	$85^\circ,0.$	$..22^m,85$
Therm. nº 6, D.	82,6.	..19,20
Therm. nº 5, D.	85.8.	..14,40
Therm. nº 2, B.	113,0	...9,60
Therm. nº 3, D.	122,7	...4,80
Therm. nº 1, B.	123,6.	...0,30
		Fond.

Température moyenne de la colonne d'eau, 102°,30.

Ainsi, malgré la légèreté relative de l'eau la plus échauffée, qui tend à gagner la surface, on voit qu'après les éruptions même, la température des différentes couches ne parvient pas à s'égaliser : de plus, à mesure que les couches inférieures s'échauffent, pour arriver au maximum, les couches supérieures se refroidissent, sans doute par suite de leur évaporation, et de la chaleur transmise aux parois du puits et du bassin ; de manière que la plus grande différence de température aux deux niveaux extrêmes correspond précisément au moment des éruptions.

Nous pouvons chercher maintenant quel serait le point d'ébullition de l'eau soumise à une pression égale à celle de l'atmosphère, augmentée de la colonne liquide dont nous avons déterminé la hauteur et la température moyenne dans nos cinq expériences.

Pour cela, il faut d'abord exprimer la pression de cette colonne liquide en millimètres de mercure à o degré.

La densité de l'eau du Geysir, trouvée de 1,0010 à 10 degrés centigrades; la courbe qui représente les résultats obtenus par M. Isidore Pierre pour la dilatation de l'eau distillée, et que j'admets comme pouvant s'appliquer à l'eau du Geysir, en la prolongeant jusqu'à 113 degrés; enfin la densité du mercure à o degré, comparée à celle de l'eau distillée à 4 degrés, et trouvée de 13,596 par M. Regnault, nous donnent les moyens de faire cette réduction.

Nous trouvons ainsi que les hauteurs des colonnes d'eau dans nos diverses expériences correspondent, en millimètres de mercure à o degré, aux nombres suivants :

Troisième et quatrième expérience......	$1^{m},645$
Cinquième expérience................	1,593
Première expérience..............	1,587
Deuxième expérience................	1,654

Des équations

$$\log e = a - b\alpha^x, \quad x = t - 100^\circ,$$

et des données

$$\log \alpha = \bar{1},9977641, \quad \log b = 0,4692291, \quad a = 5,8267890,$$

posées par M. Regnault, dans lesquelles e représente la tension de la vapeur d'eau à saturation, exprimée en millimètres de mercure, et x la température à laquelle correspond cette pression, nous pouvons tirer la valeur de x et de t; et cette dernière quantité nous représentera précisément la température d'ébullition de l'eau soumise aux pressions

$$0,760 + 1^{m},645, \qquad 0,760 + 1^{m},593,$$
$$0,760 + 1^{m},587, \qquad 0,760 + 1^{m},654.$$

Les valeurs correspondantes de t sont les suivantes :

Troisième et quatrième expérience......	$t = 136^\circ,151$
Température maximum au fond........	127
Différence	$9^\circ,151$
Cinquième expérience................	$t = 135^\circ,398$
Température minimum au fond...... ...	$122^\circ,5$
Différence	$12^\circ,898$

Première expérience	$t=$ 135°,31
Température au fond	122°,5
Différence........	12°,81
Deuxième expérience	$t=$ 136°,28
Température au fond.............. ...	123°,60
Différence........	12°,68

Ainsi, au point où le thermomètre inférieur peut pénétrer, l'eau n'atteint pas la température de l'ébullition qu'elle devrait avoir sous la pression à laquelle elle est soumise; mais elle se rapproche d'autant plus de cette température, que le moment d'une grande éruption est plus voisin.

On doit conclure de là, que le foyer quelconque de chaleur qui échauffe l'eau du Geysir se trouve à une certaine distance au-dessous du fond présumé du puits central, et l'on peut en déduire une explication plausible de la manière dont les éruptions sont déterminées.

Supposons, en effet, que la colonne d'eau du bassin central communique, par un canal long et sinueux, avec l'espace quelconque qui reçoit l'action directe de la chaleu souterraine : après une éruption pendant laquelle il y a e projection d'une grande quantité d'eau et de vapeur, l(parties inférieures de la masse liquide sont refroidies, et vapeur d'eau qui se forme dans le réservoir soumis à l'actic de la chaleur a une tension moindre que celle à laquel peut faire équilibre le poids de la colonne centrale et cel de l'atmosphère; cette vapeur, à mesure qu'elle se form vient se condenser au contact de l'eau qui remplit le can sinueux, et elle abandonne à cette eau sa chaleur latent L'accroissement de température de l'eau du canal se trai met de proche en proche jusqu'à la partie inférieure de colonne centrale où le thermomètre peut pénétrer; m: cet accroissement est retardé par l'air atmosphérique les autres gaz que la vapeur entraîne avec elle : cependan au bout d'un temps plus ou moins long, l'eau du canal d(bouillir, et la vapeur qui continue à se former ne peut pl

s'y condenser ; cette vapeur doit donc s'accumuler, et acquérir une tension de plus en plus grande, jusqu'à ce que cette tension soit capable de vaincre la résistance de la colonne d'eau qui remplit le bassin, et de la lancer en l'air.

Un thermomètre placé à 4 mètres au-dessus du fond du puits central pendant une éruption qui s'est manifestée le 14 juillet 1846, à $3^h 15^m$ du matin, et qui a soulevé la colonne d'eau à $49^m,37$, d'après des mesures prises par M. Waltershausen, a indiqué une température de $124^\circ,24$, qui correspond parfaitement à ce qu'on aurait trouvé au même point dans les expériences troisième et quatrième.

Dans l'intervalle des grandes éruptions, il arrive souvent que la colonne d'eau est soulevée à 1 mètre ou $1^m,50$ au-dessus du niveau habituel, et l'on conçoit bien qu'il en doive être ainsi ; car, si la vapeur formée dans le réservoir souterrain ne se condense pas tout entière au contact de l'eau du canal sinueux dont j'ai parlé, et si elle est accompagnée d'une assez grande quantité d'air atmosphérique ou d'autres gaz, elle doit finir par diviser la colonne liquide, et par venir s'échapper à la surface, en produisant ces détonations souterraines et ces soubresauts que tous les voyageurs ont remarqués. Un fait digne d'attention, c'est que ces détonations semblent se produire périodiquement avec une assez grande régularité ; tandis que les grandes éruptions n'ont lieu qu'à des intervalles tout à fait inégaux, ainsi que le constate le tableau suivant d'une série d'observations que nous avons suivies pendant plusieurs jours. Cette différence pourrait s'expliquer en admettant que la production de vapeur n'est pas parfaitement régulière.

Voici ce tableau, dont les trois colonnes indiquent la date des observations, les heures où les détonations ou soubresauts ont eu lieu, et celles où il s'est produit de grandes éruptions.

DATES des observations.	DÉTONATIONS. Heures.	GRANDES ÉRUPTIONS. Heures.
3 juillet....	9.45 matin. (h m)	
3 juillet....	10.58 matin.	
3 juillet....	12.15 soir.	
3 juillet....	1. 5 soir.	
3 juillet....	2. 5 soir.	
3 juillet....	3.25 soir.	
3 juillet....	4. 0 soir.	
3 juillet....	8. 0 soir.	
3 juillet....	8.25 soir.	
3 juillet....	9.55 soir.	
3 juillet....	10.48 soir.	
4 juillet....	12.14 matin.	
Interruption.	»	
4 juillet....	6. 0 matin.	
4 juillet....	7.50 matin.	
4 juillet....	9. 7 matin.	
4 juillet....	10.30 matin.	
4 juillet....	11.36 matin.	
4 juillet....	1.13 soir.	
4 juillet....	2. 4 soir.	
....	....	3.39 soir. (h m)
4 juillet....	7.45 soir.	
4 juillet....	9. 0 soir.	
4 juillet....	11.15 soir.	
4 juillet....	11.23 soir.	
Interruption.	»	
5 juillet....	5. 0 matin.	
5 juillet....	8.45 matin.	
5 juillet....	9 44 matin.	
5 juillet....	11.15 matin.	
5 juillet....	2. 5 soir.	
5 juillet....	4.34 soir.	

DATES des observations.	DÉTONATIONS. Heures.	GRANDES ÉRUPTIONS. Heures.
5 juillet....	6.53 soir. (h m)	
5 juillet....	8.20 soir.	
....	....	9.45 (h m)
Interruption.	»	
6 juillet....	7.40 matin.	
6 juillet....	9.25 matin.	
....	....	11. 0
Interruption.	»	
6 juillet....	3. 0 soir.	
6 juillet....	5.45 soir.	
6 juillet....	6.45 soir.	
6 juillet....	8. 0 soir.	
6 juillet....	9.30 soir.	
6 juillet....	10.50 soir.	
Interruption.	»	
7 juillet....	9 15 matin.	
7 juillet....	10.52 matin.	
7 juillet....	1.30 soir.	
7 juillet....	2.53 soir.	
7 juillet....	3.30 soir.	
7 juillet....	5.40 soir	
....	....	7.40
7 juillet....	10.50 soir.	
7 juillet....	11.10 soir.	
7 juillet....	11.35 soir.	
Interruption.	»	
8 juillet....	3. 0 matin.	
8 juillet....	4.20 matin.	
8 juillet...	6.10 matin.	
8 juillet....	8.27 matin.	
8 juillet....	10 16 matin.	
8 juillet ...	12.35 soir.	
Interruption.		

...ons.	DÉTONATIONS. Heures.	GRANDES ÉRUPTIONS. Heures.	DATES des observations.	DÉTONATIONS Heures.	GRANDES ÉRUPTIONS. Heures.
		h m		h m	
:.. .	....	10.45 matin.	12 juillet....	9. 6 matin.	
ion.	»		12 juillet....	10.45 matin.	
:....	3.25 soir.		12 juillet....	12.55 matin.	
t....	5.45 soir.		12 juillet....	2.50 soir.	
t....	7.25 soir.		Interruption.	»	
t....	9.25 soir.		12 juillet....	5 57 soir.	
ion.	»		12 juillet....	7.46 soir.	
t....	....	8. 0 matin.	12 juillet...,	8.55 soir.	
ion.	»		Interruption.	»	
t....	12.45 soir.		13 juillet....	5.22 matin	
t....	2.10 soir.		13 juillet.. .	6.48 matin.	
t....	3.30 soir.		13 juillet....	7.25 matin.	
t ...	4.24 soir.		13 juillet.. .	8.40 matin.	
t....	5.30 soir.		13 juillet....	9.52 matin.	
t....	7.15 soir.		13 juillet....	11. 7 matin.	
t....	9.33 soir.		13 juillet,...	11.28 matin.	
tion.	»		13 juillet.. .	12.32 soir.	
t....	3.30 matin.		Interruption.	»	
t....	4.52 matin.		13 juillet.. .	3.47 soir.	
tion.	»		Interruption.	»	
t ...	8.30 matin.		13 juillet....	6.45 soir.	
et....	9.55 matin.		13 juillet....	7.53 soir.	
et....	11 30 matin.		13 juillet, ..	9.12 soir.	
ption	»		13 juillet...	9.47 soir.	
et....	1.46 soir.		13 juillet....	10.55 soir.	
et....	3.35 soir.		13 juillet....	11.43 soir.	
et ...	4.35 soir.		Interruption.	»	
.....	....	6.10 soir.	14 juillet ...	....	h m 3.15 matin.
ption.	»		Interruption.	»	
et....	....	5. 5 matin.	15 juillet....	....	9. 0 matin.
ption.	»				

Les hauteurs des deux éruptions les plus remarquables, pendant notre séjour au Geysir, mesurées au moyen du théodolite, par M. Sartorius de Waltershausen, lui ont donné :

Le 6 juillet, à $11^h.00^m$ du matin, 145 pieds français $=47^m,101$;
Le 14 juillet, à 3.15 du matin, 152 pieds français $=49,375$.

J'ai dit, au commencement de ce Mémoire, que l'eau, après avoir complétement quitté le bassin, à la suite des grandes éruptions, descendait dans le puits central, à $2^m,50$ environ au-dessous de son orifice. Voici deux nombres que j'ai observés :

Le 11 juillet, à 6 heures du soir, profondeur de l'eau au-dessous de l'orifice du puits.................. $2^m,00$
Le 14 juillet, à 3^h15^m du matin (1).. .... $2^m,60$

J'ai aussi profité de mon séjour au Geysir, pour faire sur l'eau de cette source remarquable quelques essais chimiques, qu'il aurait été difficile de rendre aussi concluants avec de l'eau transportée à Paris.

Je me suis surtout attaché à doser l'hydrogène sulfuré, dont l'odeur est bien reconnaissable dans la vapeur qui

---

(1) Si l'on calcule la quantité d'eau qui, pour produire cet abaissement, s'est échappée du bassin, pendant et après l'éruption, pour se rendre presque en totalité à la Beiná, on trouve que cette quantité a été, dans le premier cas, de $157^{mc},585$, et, dans le second cas, de $161^{mc},825$: or, en admettant qu'à $135^o,8$ et sous la pression de trois atmosphères, la vapeur d'eau a un volume égal à 600 fois celui de l'eau qui l'a produite, et une densité de 0,0016145, une quantité de vapeur représentée par 94551 mètres cubes égale 152652 kilogrammes dans le premier cas, et par 97095 mètres cubes égale 156760 kilogrammes dans le second cas, en se condensant à la partie inférieure du Geysir, pourrait rétablir son niveau primitif.

J'ai dit plus haut que ce niveau se rétablissait environ en sept heures, et qu'à partir de ce moment, il n'y avait plus qu'une petite quantité d'eau déversée après chacune des détonations qui ont lieu toutes les deux heures.

Le déficit que le Geysir éprouve, après une grande éruption, pourrait donc être comblé par un dégagement souterrain de vapeur, variant de 1807 kilogrammes à 2394 kilogrammes par heure. Or une machine à vapeur ordinaire, sans enveloppe et sans détente, consommant 5 kilogrammes de houille par heure, dépense environ 30 kilogrammes de vapeur par force de cheval; on voit donc que le phénomène actuel du Geysir n'exige, pour sa production, qu'un développement de vapeur correspondant à peu près à celui d'une machine de 700 chevaux : ce qui donne une idée approchée de l'ordre de ce phénomène.

s'échappe incessamment du bassin, et à reconnaître si la soude contenue dans cette eau est à l'état caustique, ou à l'état de carbonate.

Le sulfhydromètre de M. Dupasquier m'a servi pour la première détermination.

En opérant avec les précautions convenables, j'ai trouvé que 1 litre d'eau du Geysir, parfaitement limpide et refroidie à l'abri du contact de l'air, jusqu'à 40 degrés environ, contenait $2^{cc},448$ d'hydrogène sulfuré.

Pour constater l'état de la soude, on a recueilli de l'eau dans un flacon bien bouché, on l'a acidulée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et on l'a fait bouillir; la vapeur, recueillie dans de l'eau de chaux, a donné un précipité très-sensible. Mélangée avec du chlorure calcique ammoniacal, l'eau ne se troublait pas sensiblement; elle ne contient donc pas d'acide carbonique libre.

La présence du chlore ou de chlorures alcalins a aussi été constatée au moyen du nitrate d'argent.

Pour obtenir une analyse complète de cette eau, j'en ai recueilli une certaine quantité dans un ballon à col effilé et fermé à la lampe, et dans des bouteilles de verre fermées avec un bon bouchon de liége revêtu de caoutchouc.

L'eau du premier ballon a servi à doser l'acide carbonique combiné à la soude; cette détermination a été faite dans le laboratoire du Val-de-Grâce, où M. Millon a bien voulu mettre à notre disposition un des appareils qu'il emploie pour doser l'acide carbonique dans les analyses organiques. Une seconde opération, faite comparativement sur de l'eau des bouteilles bouchées au caoutchouc, a donné un résultat presque identique avec celui de la première expérience.

M. Damour a bien voulu se charger de l'analyse du résidu que cette eau laisse par l'évaporation, et je transcris seulement ici les résultats qu'il a consignés dans une Notice, insérée page 171 de ce volume.

Un litre de cette eau, évaporé à 65 degrés centigrades,

donne un résidu pesant 1gr,3900, et faisant effervesc
avec les acides. Chauffé à 300 degrés, le poids de c
sidu se réduit à 1,1830; et au rouge cerise, où le r
s'agglutine, il n'est plus que de 1,0540.

La même quantité d'eau renferme :

	gr
Chlorure de sodium	0,2638
Sulfate magnésique	0,0091
Sulfate potassique	0,0180
Sulfate sodique	0,1343
Soude	0,1227
Silice	0,5190
Acide carbonique	0,1520
Soufre	0,0036
	1,2225

Les quantités d'oxygène de la silice et des bases sont d
le rapport suivant :

	gr		Oxygène.	Rappor
Silice	0,5190		0,2696	3
Soude	0,3427	0,0876	0,0892	1
Potasse	0,0097	0,0016		

En retranchant du poids des alcalis la quantité nécessaire
pour saturer le chlore et l'acide sulfurique, il reste :

	gr	Oxygène.	Rapports.
Silice	0,5190	0,2696	9
Soude	0,1227	0,0314	1

Dans plusieurs analyses, M. Damour a trouvé que le rapport 3 : 1 entre l'oxygène de la silice et celui des bases était constant, et il en conclut que la silice est probablement dissoute d'abord dans l'eau du Geysir, à l'état de silicates alcalins, $\dot{Na}\,\dddot{Si}$, $\dot{Na}^3\,\dddot{Si}^2$, qu'on peut reproduire artificiellement, et qui sont très-solubles dans l'eau; puis, par l'action des vapeurs sulfureuses et chlorhydriques, i se forme des sulfates et des chlorures : la quantité d'alcali combinée à la silice subit une réduction successive, et le rapport primitif de 3 : 1 devient 9 : 1. Dans cet état de saturation, une portion de la silice cesse d'être soluble, et se dépose, sans doute, en quantité correspondante à la

tité d'alcali saturée chaque jour par l'action des fume-es et, par suite, de l'oxydation des sulfures alcalins au act de l'atmosphère.

n conçoit que l'eau du Geysir, passant à l'état de vapeur ne très-haute température dans des conduits souterrains nés par des roches feldspathiques, en attaqueles parois, se charge ainsi des sels que l'analyse y fait découvrir.

Outre l'analyse de l'eau du Geysir, le Mémoire de M. Daur, renferme celles de plusieurs des sources de Reykir, la côte sud de l'Islande, et celle de l'eau de Laugarnes, iée à une petite distance de Reykjavík.

Toutes ces eaux sont alcalines et silicifères; et, quoique proportions des substances qu'elles renferment soient férentes pour chacune d'elles, elles offrent, comme celle Geysir, un rapport constant entre l'oxygène de la silice celui des bases : seulement, les sources thermales de ykir déposent, comme le geysir, de nombreuses concrétions siliceuses, tandis que celle de Laugarnes n'en forme cune. Les expériences de M. Damour expliquent très-n cette différence; car, dans les eaux de Reykir, le rapport constant entre l'oxygène de la silice et celui des bases celui des nombres 2 : 1; et, après qu'on a retranché la antité d'alcalis nécessaire pour saturer le chlore et l'acide furique, ce rapport devient 8 : 1. A cet état de saturan, une partie de la silice n'est plus soluble et doit se poser.

Dans l'eau de Laugarnes, au contraire, le rapport primitif des quantités d'oxygène est celui des nombres 3 : 1, mme pour le geysir, et ce rapport, après la saturation chlore et de l'acide sulfurique, devient 6 : 1, nombres i représentent un silicate alcalin entièrement soluble ns l'eau.

Note de la page 451.

Comme il est presque impossible, pour constater la puissance du dé- formé dans un temps donné, d'établir au Geysir même un point de

Strokkur.

Le Strokkur, dont le nom islandais, qui signifie *baratte*, rappelle bien le mouvement continuel de l'eau dans le canal qui la contient, est situé à 60 mètres environ au sud du Grand Geysir. Il ne s'est pas formé, comme celui-ci, un bassin régulier et en forme de cône; les eaux occupent une sorte de puits à rez terre, dont les bords sont seulement entourés d'un bourrelet arrondi et usé par le fréquent passage des eaux.

Les dimensions de ce canal sont les suivantes:

Profondeur totale au-dessous du sol.....	$13^{m},55$
Diamètre de l'ouverture....	2,40
Diamètre à $8^{m},30$ au-dessous du sol......	0,26

Le canal de cette seconde source jaillissante est donc assez irrégulier, et son diamètre diminue rapidement de la surface au fond.

Le niveau de l'eau, qui se tient généralement à un peu plus de 3 mètres au-dessous du sol, s'abaisse principalement après les grandes éruptions, mais il se relève quelquefois brusquement; et d'ailleurs la surface de l'eau est sans cesse bouillonnante.

---

repère fixe et capable de résister à la curiosité ignorante de certains visiteurs, j'ai cherché à en construire un, facile à retrouver seulement pour des yeux prévenus et attentifs. Pour cela, j'ai choisi deux *laugs* contigus, situés à peu près à égale distance du Strokkur et du Geysir, en avançant vers le Laugafjall; le *laug* le plus nord, sans écoulement apparent, est renfermé dans un bassin à peu près elliptique, dont le grand axe est de 7 mètres, le petit de $3^{m},40$, et la profondeur de $2^{m},55$; la température à la surface a été trouvée de $98^{o},5$. Le second *laug*, séparé seulement du premier par une petite muraille naturelle, a un bassin plus irrégulier, d'une profondeur de $9^{m},30$, et dont l'eau, qui accuse une température de $96^{o},5$, se déverse sans cesse par un petit ruisseau qui va passer près du Strokkur, en déposant sur sa route d'abondantes incrustations.

Dans la partie la plus étroite de la muraille qui sépare ces deux *laugs*, j'ai pratiqué une ouverture dont l'oblitération successive sera toujours facile à constater. Voici les dimensions de cette entaille, le 12 juillet 1846:

Profondeur, $0^{m},065$; longueur, de l'est à l'ouest, $0^{m},260$; largeur, du nord au sud, $0^{m},110$.

Voici quelques observations que j'ai faites sur ces oscillations :

	m
Le 8 juillet, à $4^h 30^m$ du soir : profondeur au-dessous du sol.	3,40
Le 9 juillet, à 11 heures du matin : après une grande éruption	4,22
Le 9 juillet : après une seconde éruption, immédiatement après la première	4,55
Le 9 juillet, à 3 heures du soir : strokkur calme ; profondeur	3,35
Le 9 juillet, à $4^h 15^m$ du soir : après une grande éruption.	4,40
Le 9 juillet, à $4^h 59^m$ du soir : strokkur calme	4,40
Le 9 juillet, à $5^h 32^m$ du soir : *Id.*	3,05
Le 9 juillet, à $7^h 15^m$ du soir : *Id.*	3,50
Le 10 juillet, à $6^h 57^m$ du soir : *Id*	3,55

Pour déterminer la température de cette colonne d'eau, nous avons employé les mêmes thermomètres qu'au Grand Geysir ; seulement nous n'en avions que trois disposés sur une seule ligne.

Voici les résultats obtenus dans ces trois expériences :

Première expérience.

Le 8 juillet, à $4^h 38^m$ du soir : hauteur de la colonne d'eau au-dessus du fond, $10^m,15$.

	o	Hauteurs. m
	100,0.	.10,15
Therm. n° 1, D..	108,0.	..6,00
Therm. n° 3, B..	111,4.	..3,00
Therm. n° 8, B..	112,9.	..0,30
		Fond.

Température moyenne de la colonne d'eau, 104°,77.

Deuxième expérience.

Le 9 juillet, à $5^h 32^m$ du soir, une heure après une grande éruption : hauteur de la colonne d'eau au-dessus du fond, $10^m,50$.

	o	Hauteurs. m
	100,0.	.10,50
Therm. n° 3, D.	10[illegible],5.	..9,20
Therm. n° 3, B.	109,3.	..6,20
Therm. n° 6, D.	114,2.	..2,95
		Fond.

Température moyenne de la colonne d'eau, 105°,79.

Troisième expérience.

Le 10 juillet, à $6^h\ 57^m$ du soir, six heures après une grande éruption : hauteur de la colonne d'eau au-dessus du fond, 10 mètres.

		Hauteurs.
	°	m
	99,9...	...10,00
Thermomètre n° 3, D...	99,9...	8,85
Thermomètre n° 3, B...	113,7...	4,65
Thermomètre n° 6, D...	113,9...	0,35
		Fond.

Températ. moyenne de la colonne d'eau, 105°,278.

L'eau bouillonnant sans cesse à la surface, nous avons toujours supposé que sa température en ce point était celle de l'eau bouillante; les expériences deuxième et troisième montrent, en effet, qu'à 1 mètre au-dessous de la surface, il en est encore ainsi. Enfin un thermomètre placé au fond du canal, pendant une éruption, a indiqué une température de 115 degrés.

On voit que la colonne d'eau du Strokkur possède, à différentes hauteurs, des températures beaucoup plus constantes que celles du Geysir, et que l'influence des éruptions s'y fait très-peu sentir; cela tient évidemment au bouillonnement continuel de l'eau, qui détermine sans cesse dans cette colonne des courants ascendants et une sorte de brassage.

La hauteur moyenne de la colonne d'eau du Strokkur équivaut à une colonne de mercure à 0 degré, de $0^m,7179$.

La température à laquelle l'eau soumise à cette pression et à celle de l'atmosphère entrerait en ébullition est de 120°,043.

Nous avons vu que le maximum de température au fond du Strokkur était de 115 degrés; la différence entre ce maximum et le point d'ébullition de l'eau est donc de

5°,043. Ce nombre est sensiblement plus petit que le nombre correspondant trouvé au Grand Geysir: cela peut venir ou de ce que le point atteint par le thermomètre, dans le Strokkur, est plus voisin du foyer souterrain, ou bien de ce que les canaux qui font communiquer la colonne liquide à ce foyer étant très-étroits, la chaleur abandonnée par la vapeur condensée à l'eau de ce canal se transmet plus rapidement jusqu'à la base de cette colonne.

Les éruptions du Strokkur, qui ne le cèdent en rien pour la hauteur à celles du Grand Geysir, au lieu d'offrir, comme ces dernières, l'apparence d'une belle gerbe dont la base a 3 mètres de diamètre, et le couronnement 18 mètres environ, ne présentent qu'un ensemble de pointes aiguës, déchirées, ressemblant assez bien à des ifs très-élevés et très-étroits.

Au Geysir, les éruptions ont toutes lieu naturellement; au Strokkur, au contraire, elles sont ou naturelles ou artificielles. Tous les voyageurs, en effet, ont remarqué que, si l'on remplit l'orifice du Strokkur avec des pierres légères ou des plaques de terre et d'herbe, les oscillations de l'eau cessent pendant quelques instants; puis, au bout de cinq ou dix minutes, une flèche d'une eau noirâtre et chargée de terre s'élance à une grande hauteur, et est suivie d'autres jets intermittents pendant huit à douze minutes.

Cette expérience, qu'on peut répéter avec succès plusieurs fois par jour, semble prouver que le petit excès de pression résultant de l'accumulation des mottes de terre au-dessus de l'eau suffit pour empêcher le dégagement normal de la vapeur à travers la colonne d'eau, et pour augmenter la tension de celle qui se forme dans le réservoir souterrain, au point de lui faire produire une détonation subite.

Quoi qu'il en soit, comme nous désirions savoir si les éruptions naturelles du Strokkur se produisaient plus régulièrement que celles du Geysir, et avaient quelque connexion avec elles, nous n'avons forcé les éruptions que

deux fois à notre arrivée, et nous avons noté, dans le tableau suivant, toutes les grandes éruptions naturelles :

DATES.	ÉRUPTIONS FORCÉES. Hauteurs.	ÉRUPT. NATURELLES. Heures.
Le 5 juillet, à 3h.57m du soir. ...	30m,210	"
Le 9 juillet, à 4.15 du soir......	....	49m,375
Le 9 juillet, à 9.25 du soir......	....	43m,528
Le 10 juillet, à 12 15 du soir......	....	Non mesurée.
Le 12 juillet, à 8. 2 du matin.....	....	Non mesurée.
Le 13 juillet, à 3.30 du soir......	....	47m,426

On voit par ce tableau que les éruptions naturelles du Strokkur ne présentent pas plus de régularité que celles du Geysir, et que leur coïncidence avec ces dernières, si elle a quelque fois lieu, n'est pas générale.

Quelques observateurs ont admis qu'il y avait une communication directe entre le Strokkur et le Geysir; je n'ai pas pu malheureusement, pendant mon séjour, recueillir d'eau du Strokkur assez débarrassée des matières terreuses provenant des mottes de terre que nous y avions jetées dans les premiers jours de notre arrivée, pour la rapporter et la soumettre à une analyse rigoureuse; mais la quantité d'hydrogène sulfuré, que j'ai trouvée de $1^{cc},748$ par litre, diffère assez de celle que contient l'eau du Geysir, pour permettre de croire que ces deux sources, soumises peut-être à la même cause de chaleur souterraine, ne sont pas, comme on l'avait cru, en communication immédiate.

NOTICE

Sur la composition de l'eau de plusieurs sources silicifères de l'Islande;

PAR M. A. DAMOUR.

Dans la séance du 4 mai 1846, j'ai présenté à l'Académie des Sciences une Notice sur la composition de l'eau

d'une des principales sources silicifères de l'Islande, de celle qui porte le nom de *Grand Geysir:* m'étant aperçu, depuis cette époque, que l'échantillon d'eau consacré à mon analyse avait pu subir quelque altération par l'effet du contact d'une matière combustible restée adhérente au fond de la bouteille de grès qui contenait cette eau, je viens aujourd'hui rectifier les nombres que j'avais exposés alors; je joindrai à cette nouvelle Notice le résultat d'analyses, que j'ai terminées récemment, sur les eaux de différentes sources du même pays. Les échantillons, recueillis avec soin dans des bouteilles de verre fermées avec des bouchons de liége garnis de caoutchouc, m'ont été remis par M. Descloizeaux, à son retour du dernier voyage qu'il vient d'accomplir en Islande. Au moment où je les ai soumis à l'analyse, ces échantillons d'eau m'ont paru n'avoir éprouvé aucune altération.

Eau du Grand Geysir.

Essais. — Au sortir de la bouteille, cette eau, d'une limpidité parfaite, exhale une odeur sensible d'hydrogène sulfuré. Rendue acide au moyen de quelques gouttes d'acide acétique, et traitée par l'acétate plombique, elle noircit et donne un précipité brun de sulfure plombique mêlé de sulfate plombique.

Acidulée par quelques gouttes d'acide nitrique, et traitée par le nitrate argentique, elle donne lieu à un dépôt de chlorure d'argent qui se redissout aisément dans l'ammoniaque et laisse une poudre noire composée de sulfure d'argent.

L'oxalate d'ammoniaque ne la trouble pas; le phosphate de soude et d'ammoniaque y produit un faible précipité.

Réduite à un moindre volume par l'évaporation, elle exerce une réaction alcaline sur le papier de tournesol rougi. Le résidu de l'évaporation produit une effervescence marquée avec les acides nitrique, chlorhydrique et sulfurique étendus; ces acides dissolvent les matières salines et laissent un dépôt notable de silice.

La matière soluble, dans les acides, étant chauffée au rouge, se redissout totalement dans l'eau; la dissolution, traitée par le chlorure platinique, laisse déposer une poudre jaune de chlorure platinicopotassique; la liqueur claire, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse apparaître des cristaux de chlorure platinicosodique.

Ainsi l'on reconnaît, à l'aide de différents réactifs, que l'eau du Grand Geysir contient les principes suivants : soufre, chlore, acide sulfurique, acide carbonique, acide silicique, soude, potasse, magnésie.

A la température de 10 degrés centigrades, j'ai trouvé sa pesanteur spécifique égale à 1,0019.

Un litre de cette eau, évaporé à siccité, dans une capsule de porcelaine, à la température de 65 degrés centigrades, a laissé un résidu pesant 1^{gr},3900. En élevant la température à 300 degrés, le poids s'est réduit à 1,1830. Au rouge cerise, le résidu s'est agglutiné, a dégagé des vapeurs acides, et son poids s'est réduit à 1,0540. A cette température, les sels alcalins sont décomposés par la silice qui s'unit aux bases et chasse les acides volatils.

Analyse. — Un demi-litre d'eau, mêlé de quelques gouttes d'acide sulfurique, a été évaporé à siccité, dans une capsule de platine, à la température de 60 degrés centigrades. Les chlorures et les carbonates ont été ainsi décomposés, et les bases converties en sulfates. Le résidu de l'évaporation a été traité par l'eau chaude, lavé par décantation, et le dépôt insoluble recueilli sur un filtre. Il était entièrement formé de silice pure. La liqueur séparée de la silice a été évaporée à siccité, et le résidu sec rougi fortement dans un creuset de platine : il consistait en sulfate de soude, de potasse et de magnésie, retenant une très-faible quantité de silice. Le poids des sulfates a été déterminé exactement. La matière saline redissoute dans l'eau a été traitée par l'acétate de baryte, suivant la méthode dont on se sert pour transformer les sulfates en carbonates. On a dosé la potasse au moyen du chlorure platinique, la magnésie par le phos-

phate de soude et d'ammoniaque. Le poids de la potasse et de la magnésie ramené, par le calcul, à l'état de sulfates, a été retranché du poids des sulfates réunis : on a obtenu ainsi, par différence, le poids du sulfate de soude qui a permis d'évaluer la quantité de la soude.

Un tiers de litre d'eau acidulée par l'acide nitrique, et traité par le nitrate argentique, a servi à doser le chlore. Le chlorure argentique a été dissous dans l'ammoniaque, la dissolution évaporée à siccité et le chlorure fondu dans une capsule de porcelaine avant d'être pesé.

L'acide sulfurique a été dosé à part, également sur un tiers de litre acidulé par l'acide acétique, et traité par l'acétate barytique.

Le soufre avait été dosé à la source même, par M. Descloizeaux, avec le sufhydromètre de M. Dupasquier.

L'acide carbonique a été déterminé directement dans le laboratoire de M. Millon, qui, avec une obligeance extrême, a bien voulu mettre à notre disposition un appareil analogue à ceux dont on se sert dans les analyses de matières organiques. L'analyse a donné, sur 1 litre d'eau :

	gr
Soufre	0,0036
Chlore	0,1439
Acide carbonique	0,1520
Acide sulfurique	0,0897
Silice	0,5190
Soude	0,3427
Potasse	0,0097
Magnésie	0,0031

Ces résultats peuvent être présentés ainsi qu'il suit :

	gr
Chlorure de sodium	0,2638
Sulfate magnésique	0,0091
Sulfate potassique	0,0180
Sulfate sodique	0,1343
Soude	0,1227
Silice	0,5190
Acide carbonique	0,1520
Soufre	0,0036
	1,2225

J'ai analysé, par les mêmes procédés, l'eau de plusi autres sources siliceuses du même pays. N'ayant à ma position qu'une faible quantité de chacune d'elles, il m'a pas toujours été possible de déterminer régulièrem la totalité des principes qui s'y trouvent contenus. Je suis attaché particulièrement à doser les quantités res tives de la silice et des alcalis.

Eau de la source dite BADSTOFA (Reykir).

Un litre contient :

	gr
Soufre....................	0,0061
Chlore	0,1554
Acide carbonique............	non déterminé.
Acide sulfurique............	0,0397
Silice	0,2630
Soude.....................	0,2529
Potasse	0,0124
Chaux.....................	0,0166
Magnésie..................	traces.

Ces résultats peuvent être présentés ainsi qu'il suit :

	gr
Chlorure de sodium	0,2873
Sulfate de chaux.............	0,0400
Sulfate de potasse...........	0,0229
Sulfate de soude.............	0,0103
Soude....................	0,0711
Silice.....................	0,2630
Soufre....................	0,0061
Acide carbonique	......

Eau de la source sud du Hvergarden (Reykir).

Un litre contient :

	gr
Soufre....................	0,0091
Chlore....................	0,1732
Acide carbonique...........	non déterminé.
Acide sulfurique............	non déterminé.
Silice.....................	0,3240
Soude.....................	0,3188
Magnésie..................	traces.

de la source dite STORE-HVER, *au centre du Hvergarden* (Reykir).

	gr
Soufre	0,0030
Chlore	non déterminé.
Acide carbonique	non déterminé.
Acide sulfurique	non déterminé.
Silice	0,3160
Soude	0,3072
Potasse	0,0150

Eau de la source de Laugarnes, près Reykjavik.

litre contient :

	gr
Soufre	0,0019
Chlore	0,0296
Acide sulfurique	0,0124
Acide carbonique	non déterminé.
Silice	0,1350
Soude	0,0942
Potasse et magnésie	traces.

; résultats peuvent se traduire ainsi :

	gr
Chlorure de sodium	0,0547
Sulfate de soude	0,0221
Soude	0,0508
Silice	0,1350
Acide carbonique (1)	......
Soufre	0,0019

; *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, I et XVII, contiennent les analyses faites vers 1792 par cteur Black, sur les eaux de deux sources silicifères slande, celles du Grand Geysir et de Reikum (2) : ıalyses avaient donné pour résultat :

ooo grains de l'eau du Geysir, évaporée à siccité, ont un résidu pesant 10,75 grains, composé ainsi qu'il

(1) ans toutes les eaux dont je viens d'exposer l'analyse, la présence de carbonique a été constatée sur place par M. Descloizeaux. Un certain d'eau était acidulé par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et, en nt la liqueur, le gaz qui s'en dégageait produisait un précipité dans chaux.

(2) ans doute mauvaise orthographe de Reykir.

	gr
Alcali minéral caustique (soude)..	0,0050
Terre argileuse (alumine)......	0,0480
Terre silicée (silice)..........	0,5400
Sel commun (chlorure sodique)..	0,2460
Sel de Glauber sec (sulfate sodiq.).	0,1460
	1,0750

10000 grains de l'eau de Reikum lui ont donné :

	gr
Alcali minéral caustique (soude).	0,0510
Terre argileuse (alumine)......	0,0050
Terre silicée (silice)...........	0,3730
Sel commun.................	0,2900
Sel de Glauber sec............	0,1280
	0,8470

A la lecture du Mémoire du docteur Black, on ne douter que son travail ait été fait avec habileté et av soin le plus scrupuleux. Les différences assez not qu'on remarque en comparant ses résultats sur l'eau première source avec ceux que j'ai obtenus, peuvent pliquer de deux manières : ou la constitution des silicifères a été modifiée depuis l'époque où les prem analyses en ont été faites ; ou bien les procédés analyt que l'on suivait à cette époque n'ont pas donné toute l' titude désirable, notamment pour le dosage de la sil des alcalis. Je penche, je l'avoue, vers cette dernière nion. J'ajouterai qu'en suivant la méthode décrite haut, des essais renouvelés sur des quantités variabl mêmes échantillons m'ont toujours donné des rés concordants.

Je présenterai maintenant les observations que me gèrent les résultats des analyses exposées ci-dessus.

Si l'on compare les quantités respectives d'oxygèn bases alcalines et de la silice, en faisant abstraction, un moment, des autres principes contenus dans ces on est frappé de la simplicité des rapports que ces ma présentent entre elles ; ainsi :

Eau du Geysir.

	gr		Oxygène.	Rapports.
....	0,5190		0,2696	3
....	0,3427	0,0876	0,0892	1
....	0,0097	0,0016		

Eau de Laugarnes.

		Oxygène.	Rapports.
....	0,1350	0,0701	3
....	0,0942	0,0241	1

Eau de la Badstofa.

			Oxygène.	Rapports.
....	0,2630		0,1366	2
....	0,2529	0,0647	0,0668	1
....	0,0124	0,0021		

Eau de la source sud du Hvergarden.

		Oxygène.	Rapports.
....	0,3240	0,16	2
....	0,3188	0,0815	1

Eau de la Store-Hver.

			Oxygène.	Rapports.
....	0,3160		0,1641	2
....	0,3072	0,0785	0,0810	1
....	0,0150	0,0025		

remarquer que ces rapports, 1 : 3, 1 : 2 se main- exactement, quoique les quantités respectives de l'alcalis soient variables pour chacune des diffé- rces.

retranchons du poids des alcalis les quantités s pour saturer le chlore et l'acide sulfurique dont e est bien reconnue dans ces eaux, il reste alors ortion de soude dont l'oxygène comparé à celui e donne les rapports suivants :

Eau du Geysir.

	gr	Oxygène.	Rapports.
....	0,5190	0,2696	9
(1)...............	0,1227	0,0314	1

Eau de la Badstofa.

		Oxygène.	Rapports.
....	0,2630	0,1366	8
....	0,0711	0,0182	1

pas besoin de faire remarquer que la soude n'est pas ici à que, mais qu'elle est unie à l'acide carbonique. Or c'est un fait s longtemps, que la silice reste dissoute à chaud dans les so- uses du carbonate de soude et de potasse, sans que l'acide carbo- né avec ces bases soit éliminé.

Eau de Laugarnes.

		Oxygène.	Rapports.
Silice	0,1350	0,0701	6
Soude	0,0508	0,0130	1

Je dois regretter de n'avoir pu doser le chlore et l'acide sulfurique sur l'eau des deux autres sources. Toutefois, avec les seules données que je viens de présenter, on peut essayer de se rendre compte des causes qui déterminent la formation continue du dépôt siliceux. Avant tout, je dois reproduire, sur ce sujet, l'opinion du docteur Black.

Ce savant attribue la dissolution de la silice dans les eaux de l'Islande à la présence de l'alcali, qu'il suppose s'y être trouvé primitivement en plus grande quantité à l'état *caustique;* cet alcali étant ensuite saturé en partie par des vapeurs acides, le dépôt successif des concrétions siliceuses qui environnent la source serait dû à l'action de ces vapeurs.

Pour expliquer la présence de l'alcali dans ces eaux, il ajoute :

« Toutefois, la supposition qui me paraît la plus pro-
» bable, c'est que le sel commun et le sel de Glauber, ap-
» portés par l'eau de la mer ou contenus dans les fossiles
» formés de plantes marines, ont été appliqués, sous l'in-
» fluence d'une forte chaleur, à quelques-unes de ces cou-
» ches nombreuses de terres et de pierres qui contiennent
» un mélange de terre silicée et de terre argileuse; que les
» sels ont été en partie décomposés par l'attraction de ces
» terres pour l'alcali du sel neutre; que cette partie de
» l'acide a été dissipée et changée en soufre et en gaz sulfu-
» reux par l'action que la matière inflammable a exercée
» en même temps sur lui; et que le composé d'alcali et de
» matière terreuse a, après cela, été exposé longtemps et
» continue d'être exposé à l'action de l'eau chaude. Par
» cette supposition, nous pouvons imaginer comment plu-
» sieurs ingrédients de ces eaux chaudes s'y sont dissous.
» D'après les observations de M. Stanley, les roches et les

montagnes, qui sont à petite distance ou dans le voisinage immédiat de ces sources, sont formées de laves. Le terrain le plus bas, et dans lequel ces eaux sourdent, est composé de fragments de ces laves; mais en pénétrant dans le sol, seulement à une petite profondeur, les fragments se sont trouvés dans un état de résolution semblable à l'argile. A une certaine profondeur, les fragments de quelques laves restent entiers et durs, pendant que le reste est changé à une plus grande profondeur ; les espèces même » qui se conservent le plus, ont subi le même changement » que le reste. »

Nous pouvons présumer que la silice contenue dans les eaux de l'Islande aura, dès l'origine, été dissoute à l'état de silicate alcalin de la formule

$$\dot{Na}^3 \dddot{Si}^2, \quad \dot{Na} \dddot{Si}.$$

Ces deux silicates, que j'ai reproduits artificiellement, sont, en effet, très-solubles dans l'eau. Peu à peu l'action des fumerolles, formées de vapeurs sulfureuses et chlorhydriques qui arrivent dans ces eaux par les conduits souterrains, a dû modifier notablement la composition première du silicate alcalin dissous. Il s'est formé des sulfates et des chlorures. La quantité d'alcali combiné à la silice a subi, de cette manière, une réduction successive, et le rapport primitif 1 : 2, 1 : 3 est devenu 1 : 9. A cet état de saturation, une certaine proportion de silice, cessant d'être soluble, a dû se déposer, et il est assez probable que la quantité de silice qui se dépose encore actuellement correspond à la quantité d'alcali saturée chaque jour, soit par l'action des fumerolles, soit par suite de l'oxydation des sulfures alcalins passant à l'état de sulfates au contact de l'atmosphère.

Il semble aussi que le moment où commence à s'établir le rapport 1 : 9, 1 : 8 entre l'oxygène de l'alcali libre et l'oxygène de la silice soit le point de départ de la formation du dépôt siliceux. La source de Laugarnes nous offre, à ce sujet, un point de contrôle bien remarquable: cette source ne dépose

pas d'incrustations siliceuses, et M. Descloizeaux était persuadé que je ne trouverais pas de silice dans l'échantillon qu'il m'avait remis. Or il en est arrivé tout autrement. Cette eau, à la vérité, contient moins de silice que celle des autres sources; mais le rapport entre les alcalis et la silice est le même que dans l'eau du Geysir, : 1 : 3. Le dosage du chlore et de l'acide sulfurique semble donner raison de l'absence du dépôt siliceux. Les acides qui saturent la soude se trouvent, dans cette eau, en plus faible proportion relative que dans les autres sources; il en résulte que, toute déduction faite, la soude restée libre, comparée à la quantité de silice, présente le rapport : 1 : 5, ou, peut-être, 1 : 6, au lieu de 1 : 9, qui se remarque sur l'eau du Geysir. Cette dernière observation me semble venir encore à l'appui de l'hypothèse que j'ai présentée, et qui a beaucoup de rapport avec celle du docteur Black.

Je ne saurais partager l'opinion du même auteur sur les causes qui ont déterminé, dans ces eaux, l'introduction des alcalis et de la silice. Au lieu de faire intervenir l'action des eaux de la mer, peut-être est-il plus simple d'attribuer la présence de la silice et de la soude dans les sources de l'Islande à l'action décomposante de l'eau pure agissant à une température très-élevée et sous une pression considérable sur les roches trachytiques qui lui servent de récipient. A ce sujet, j'exposerai encore le résultat d'essais que j'ai entrepris pour étudier l'action de l'eau sur quelques matières minérales.

Les silicates de soude $\dot{N}a\dddot{S}i$, $\dot{N}a^3\dddot{S}i^2$, que nous avons supposé avoir existé primitivement dans les eaux de l'Islande, sont très-solubles, ainsi que je l'ai dit plus haut; mais ces composés ne sont pas connus dans la nature, du moins à l'état isolé. Les silicates alcalins sont presque toujours unis à une proportion considérable d'alumine. Voulant donc rechercher quelle serait l'action de l'eau sur un silicate alcalin, j'ai dû me renfermer dans la limite des composés naturels, et j'ai choisi, pour commencer, un minéral qui se

trouve assez abondamment dans les roches volcaniques anciennes. Ce minéral est la *mésotype*. Il est, comme on le sait, composé de soude, d'alumine, de silice et d'eau, dont les quantités d'oxygène sont entre elles comme 1 : 3 : 6 : 2. Si l'on chasse l'eau de cette substance, à l'aide de la calcination, on obtient un produit qui représente exactement la composition du *ryacolithe*, espèce minérale de même formule que le *labradorite*, et que l'on considère comme faisant partie constituante de beaucoup de roches trachytiques. En chassant l'eau de la mésotype, au moyen de la chaleur, j'ai donc obtenu un composé de même formule que le ryacolithe qui aurait perdu son état cristallin.

Une quantité de cette matière pesant $8^{gr},9770$, pulvérisée grossièrement, a été placée dans une capsule de platine renfermant un peu moins d'un décilitre d'eau distillée, et le tout exposé pendant vingt-quatre heures à la température de 50 à 60 degrés centigrades. La liqueur, étant bien éclaircie, a été évaporée à siccité dans une autre capsule de platine : il est resté un résidu notable de matière alcaline silicifère. Traitée par l'eau, cette matière s'est redissoute, et quelques gouttes d'acide chlorhydrique y ont déterminé une faible effervescence. Évaporée de nouveau à une douce chaleur, la liqueur a laissé apparaître des cristaux très-nets de chlorure sodique.

La portion indissoute du minéral a été introduite dans un matras contenant un tiers de litre d'eau distillée, et le tout exposé pendant vingt-quatre heures à une température de 80 à 90 degrés. La liqueur filtrée, puis évaporée dans une capsule de platine, a donné un nouveau résidu très-appréciable. En réunissant ce second résidu au premier, j'ai trouvé, pour la composition totale :

	gr	Oxygène.	Rapports.
Silice.........	0,0445	0,0231	3
Alumine......	0,0190	0,0088	1
Soude........	0,0896	0,0229	3
	0,1531		

La soude contenait, en outre, une quantité non dosée d'acide carbonique enlevée à l'atmosphère.

J'ai renouvelé cette expérience en modifiant la marche suivie en premier lieu.

$12^{gr},8190$ de mésotype, préalablement chauffés au rouge dans un creuset de platine, ont été mis en digestion avec 5 décilitres d'eau distillée, ajoutés et décantés successivement. Après chaque décantation, le minéral était chauffé à 300 degrés. Chaque digestion a duré de vingt à vingt-quatre heures, sous l'influence d'une température de 80 à 90 degrés.

Le premier décilitre, évaporé à siccité, a donné un résidu alcalin qui, chauffé au rouge naissant, pesait....	$0^{gr},1330$
Le deuxième décilitre a donné un résidu pesant..	0,0950
Le troisième décilitre a donné un résidu pesant..	0,0850
Le quatrième décilitre a donné un résidu pesant..	0,0770
Le cinquième décilitre a donné un résidu pesant..	0,0510
Tous ces dépôts réunis pesaient...............	0,4410

Traités par l'eau, ils se sont redissous en grande partie; cependant la liqueur était troublée par une matière floconneuse qui, au bout de quelques jours, s'est déposée : la liqueur exerçait une réaction alcaline. Traitée par l'acide chlorhydrique, elle a manifesté une vive effervescence, et la dissolution des matières qui s'étaient déposées a été rapide et complète. Évaporée lentement jusqu'à siccité, la liqueur a laissé apparaître des cristaux de chlorure sodique. Le dépôt salin, traité par l'acide chlorhydrique et par l'eau, s'est dissous en majeure partie et a laissé une quantité très-pondérable de silice pure : la liqueur, séparée de la silice, a été saturée d'ammoniaque. Il s'est précipité de l'alumine, qui a été recueillie sur un filtre et lavée. La liqueur, séparée de l'alumine, a été évaporée à siccité, et le résidu chauffé au rouge dans un creuset de platine pour chasser les sels ammoniques. Le poids du chlorure sodique restant a servi à évaluer la proportion de la soude.

Cette analyse a donné :

		Oxygène.	Rapports.
Silice.........	0,0395	0,0205	1
Alumine......	0,0360	0,0168	»
Soude........	0,2398	0,0613	3
	0,3153		

Ainsi, un demi-litre d'eau agissant, par fractions, sur $12^{gr},8190$ de mésotype calcinée, a dissous $0^{gr},3153$ des parties constituantes de ce minéral.

Dans le premier essai, le rapport entre l'oxygène de l'alumine, de la silice et de la soude, est comme 1 : 3 : 3. Dans le dernier, le rapport entre la silice et la soude est comme 1 : 3. L'alumine ne paraît pas s'y trouver en proportion définie; ces différences doivent tenir au mode d'opération.

Ces résultats, que j'ai cru pouvoir présenter dès à présent, seulement à titre d'essais, mais qui me semblent ouvrir le champ à une étude plus suivie, montrent déjà avec quelle facilité certaines matières minérales, considérées comme insolubles, peuvent être décomposées et partiellement dissoutes par la seule action de l'eau, s'exerçant à une température très-modérée et sous la pression ordinaire, sur ces matières préalablement désagrégées et ayant perdu leur état cristallin. On savait déjà que l'eau distillée enlève aux vases de verre dans lesquels on la fait bouillir, une quantité appréciable de silice. Dans la dernière expérience, le minéral mis en contact avec l'eau chaude était contenu dans un ballon de verre; l'opération terminée, je n'ai remarqué aucune altération sur ce ballon : il semble que l'action dissolvante de l'eau se soit ainsi portée tout entière sur le minéral. En opérant, en premier lieu, dans des vases en platine, j'ai cru d'ailleurs prévenir l'objection qu'on aurait pu me faire sur l'origine des matières dissoutes par l'eau.

Ces observations me semblent venir à l'appui de l'opinion que j'ai émise sur l'origine des sels et de la silice con-

tenus dans les sources chaudes de l'Islande. L'eau agissant à une température de plus de 120 degrés, sous une pression considérable et pendant une durée indéfinie, sur les roches trachytiques probablement désagrégées qu'elle traverse et pénètre, doit, selon toute vraisemblance, dissoudre une proportion notable des éléments qui constituent ces roches. Or ces éléments ne sont autres que la silice, l'alumine, la soude, la potasse, la magnésie et la chaux, qui constituent les roches particulières aux terrains volcaniques. L'alumine et la chaux ne restent pas longtemps en dissolution dans les liqueurs siliceuses alcalines; ces matières, en effet, m'ont paru ne pas se trouver, du moins en quantité appréciable, dans les eaux dont j'ai fait l'analyse : tandis que la silice, la soude et la potasse s'y conservent en différentes proportions.

Je me propose de donner suite à ces premiers essais, et d'examiner quels sont les silicates naturels que l'eau pure attaque avec le plus de facilité. Dans une seconde Notice, je ferai connaître mes dernières recherches sur la composition de la matière siliceuse déposée par l'eau du Geysir.

RECHERCHES

Relatives à l'action du brome sur les citrates et sur les sels alcalins formés par les acides pyrogénés dérivés de l'acide citrique;

PAR M. AUGUSTE CAHOURS.

Les acides ternaires, aujourd'hui si nombreux, que nous offre la chimie organique, se séparent en deux groupes bien distincts, relativement à l'action de la chaleur. Les uns, tels que les acides formique, acétique, butyrique, valérique, benzoïque, etc., se volatilisent sans éprouver d'altération sensible; les autres, tels que les acides citrique, tartrique, malique, ulmique, etc., éprouvent de la part de la chaleur une altération profonde. Pour quelques-uns de

ces derniers, si la chaleur est ménagée, si l'on opère au bain d'huile par exemple, ainsi que l'a fait M. Pelouze, à qui l'on doit des résultats d'un grand intérêt sur la distillation de ces acides, de nouveaux produits plus simples prennent naissance, en même temps qu'il se dégage de l'acide carbonique ou de l'eau, et souvent même l'un et l'autre à la fois.

Or, si l'on examine comparativement la composition des acides du premier et du second groupe, on voit que les premiers ne renferment que 4 ou 6 atomes d'oxygène au plus dans leur molécule, tandis que les seconds en renferment 8, 10 et quelquefois 12. On conçoit, dès lors, que l'affinité de ce corps simple pour le carbone et l'hydrogène qui entrent dans la combinaison, tendant à se satisfaire sous l'influence du calorique, doit, par suite, provoquer la décomposition de la molécule qui, éprouvant une véritable combustion, donne des produits plus simples et nécessairement plus stables.

La plupart des acides ternaires fixes, susceptibles de se transformer en acides pyrogénés, jouissent d'une propriété commune signalée depuis longtemps par M. Gay-Lussac, savoir : de se transformer en acides oxalique et acétique, sous l'influence de l'hydrate de potasse en excès, à une température de 200 degrés environ.

Plus récemment, M. Dumas, dans un travail remarquable sur les types chimiques, après des expériences multipliées sur les citrates, les tartrates et les émétiques, admit dans les acides citrique, tartrique, malique, etc., l'existence des acides oxalique et acétique, et de plus, dans quelques-uns de ces produits, et notamment dans les acides citrique et tartrique, l'existence d'un acide oxalacétique qui dériverait lui-même de l'acide acétique, par la substitution de 1 molécule d'oxyde de carbone à 1 molécule d'hydrogène, et qui, par conséquent, serait représenté par la formule

$$\begin{array}{l} C^8H^4O^3 + H^2O \\ (C^4O^2) \end{array}.$$

Ces vues ingénieuses s'accordent parfaitement, comme on le voit, avec les résultats obtenus par M. Gay-Lussac, sur l'action réciproque des acides de ce groupe, et de la potasse hydratée à une température de 200 degrés.

Je crus donc devoir tenter quelques expériences, non dans le but de décider une question aussi délicate et aussi difficile, mais dans l'espoir d'apporter quelques preuves nouvelles à l'appui d'une manière de voir qui paraît si simple, soit qu'on y admette l'existence des acides acétique et oxalique, ce qui acquiert, en outre, beaucoup de vraisemblance depuis la découverte de l'acide sulfacétique par M. Melsens; soit qu'on y considère les éléments groupés de telle sorte, que la production des acides acétique, oxalique ou de leurs dérivés soit plus possible à effectuer que toute autre.

L'action du chlore et du brome sur les citrates, les tartrates, etc., me parut propre à jeter quelque lumière sur la constitution de ces composés, en provoquant des décompositions de même nature que celles qu'ils auraient dû produire avec les oxalates et les acétates.

Je commençai donc par faire agir le brome sur les oxalates et les acétates alcalins, me proposant d'examiner ensuite l'action du même corps sur les citrates, tartrates, etc.; mais pendant que je me livrais à ces recherches, j'appris par M. Dumas, que M. Gay-Lussac s'occupait de l'action du chlore sur les citrates; je crus dès lors devoir abandonner ce travail.

M. Gay-Lussac n'ayant rien publié sur ces matières, et m'ayant encouragé avec une bienveillance parfaite à poursuivre mes premières tentatives, ce sont les résultats que m'a fournis cette étude, que je viens communiquer à l'Académie.

Action du brome sur les oxalates alcalins.

Lorsqu'on verse du brome goutte à goutte dans une dissolution d'oxalate de potasse ou de soude contenant un

léger excès d'alcali, il ne se manifeste rien de suite si la température est basse. Si l'on élève la température à 40 ou 50 degrés, l'action commence aussitôt et devient très-vive : il se dégage en abondance un gaz qui éteint les corps en combustion, qui forme, avec l'eau de chaux employée en excès, un abondant précipité floconneux, et que la potasse caustique absorbe en totalité ; ce gaz possède, comme on le voit, les propriétés de l'acide carbonique pur. La liqueur retient en dissolution des bromures de potassium ou de sodium, qu'on peut obtenir en beaux cristaux en l'abandonnant à l'évaporation spontanée. Les oxalates de baryte de plomb et d'argent se comportent d'une manière toute semblable ; l'action est des plus simples : le brome se porte sur le métal de l'oxyde, tandis que l'oxygène de ce dernier se porte sur l'acide pour donner naissance à de l'acide carbonique ; ainsi l'on a :

$$C^4O^3, MO + Br^2 = MBr^2 + 2C^2O^2.$$

Action du brome sur les acétates.

Lorsqu'on verse du brome dans une dissolution d'acétate de potasse ou de soude, aucune réaction ne se manifeste, la température ne s'élève pas ; le seul phénomène que l'on observe est la dissolution d'une assez forte quantité de brome. La liqueur, abandonnée à l'évaporation spontanée, se décolore peu à peu, par suite du dégagement du brome, en répandant l'odeur des hypobromites ; si l'on chauffe, la décoloration est plus rapide. Le liquide évaporé à sec donne un résidu qui, repris par l'alcool, s'y dissout en presque totalité. La liqueur alcoolique, étant soumise à l'action d'une douce chaleur, laisse de l'acétate de potasse pur.

Le mode d'action du brome sur les oxalates et acétates alcalins est tellement tranché, qu'il devenait, dès lors, évident que, si les acides citrique et tartrique renfermaient de l'acide oxalique et de l'acide acétique, le premier se transformerait en entier en acide carbonique, tandis que le second resterait intact, à moins toutefois qu'à l'état nais-

sant, en présence du brome, il ne formât de nouveaux produits dérivés.

Or, en opérant avec le citrate de potasse, j'ai obtenu des produits bien définis, les uns liquides et volatils sans décomposition, d'autres cristallisables, mais possédant une composition telle, qu'on ne saurait en rattacher facilement la formation à l'acide citrique qui leur sert de point de départ.

Je vais rapporter ici les premiers résultats que m'a fournis cette étude, me proposant de la compléter lorsqu'il me sera possible de me procurer de plus grandes quantités de brome, et d'opérer, par conséquent, sur une plus grande échelle.

Action du brome sur le citrate de potasse.

Lorsqu'on ajoute à une dissolution concentrée de citrate de potasse du brome par petites portions, ce corps disparaît aussitôt, et le liquide s'échauffe en même temps qu'il se manifeste une effervescence assez vive. Si l'on recueille le gaz qui se dégage, on reconnaît qu'il consiste en acide carbonique pur.

On continue d'ajouter le brome jusqu'à ce que l'effervescence cesse et que la liqueur prenne une teinte rougeâtre permanente; si l'on enlève alors l'excès de brome, en ajoutant avec précaution une dissolution étendue de potasse caustique, on voit se précipiter un liquide huileux, très-pesant, fluide, incolore, et dont l'odeur aromatique ressemble à celle du bromoforme.

Ce liquide est fort complexe, et renferme trois substances distinctes : la plus volatile peut s'obtenir facilement à l'état de pureté; c'est du bromoforme. Le produit le moins volatil, et que la chaleur altère en partie, est solide et cristallisable; c'est une substance évidemment nouvelle, et dont les réactions seules nous éclaireront sur sa véritable nature. Quant au troisième composé, qui prend naissance dans la réaction, il ne se forme qu'en très-faible pro-

portion, et il est impossible de le priver entièrement, soit le bromoforme, soit de la substance cristallisée.

Pour séparer les différents produits qui se sont formés dans cette réaction, on commence par laver l'huile brute avec de l'eau, pour la débarrasser entièrement du bromure de potassium qu'elle pourrait retenir; puis on soumet le mélange de cette huile et d'eau à une distillation ménagée, en arrêtant celle-ci dès qu'il ne passe plus avec les vapeurs d'eau que très-peu de gouttelettes huileuses. Ce premier liquide est séparé de l'eau par décantation, séché sur du chlorure de calcium fondu, puis distillé seul, tant que son point d'ébullition reste constant.

Ainsi purifié, ce produit se présente sous la forme d'un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique agréable, et qui a quelque chose d'enivrant; sa pesanteur spécifique est égale à 2,90 à la température de 12 degrés. Il bout à 152 degrés. Une dissolution concentrée de potasse caustique le décompose par l'ébullition, en donnant naissance à du formiate de potasse et à du chlorure de potassium.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. 1gr,576 d'un premier échantillon ont donné 0,057 d'eau et 0,276 d'acide carbonique.

II. 1gr,207 du même produit ont donné 2,723 de bromure d'argent, soit 1,142 de brome.

III. 1gr,00 du même échantillon ont donné 0,043 d'eau et 0,178 d'acide carbonique.

IV. 0gr,720 d'un second échantillon ont donné 0,033 d'eau et 0,124 d'acide carbonique.

V. 0gr,675 du même produit ont donné 1,501 de bromure d'argent, soit 0,638 de brome.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Théorie.	
Carbone....	4,77	»	4,85	4,69	»	C^4..	4,85
Hydrogène.	0,41	»	0,47	0,50	»	H^2..	0,40
Brome.....	»	95,6	»	»	94,51	Br^6.	94,75
							100,00

Ce produit possèd ... po-
sition et les proj

J'ai pris, en outre, la densité de sa vapeur, ce qui m'a conduit aux résultats suivants :

Température de l'air..........	8°,0
Température de la vapeur.....	211°
Excès de poids du ballon	0gr,811
Capacité du ballon	157cc
Baromètre..................	0m,760
Air restant.................	0

On déduit de là, pour le poids du litre, le nombre. 1,222
Et par suite pour la densité cherchée 8,632

Le calcul donnerait 8,55, en supposant que la molécule de ce composé fournît 4 volumes de vapeur. En effet, on a :

4 vol. de vapeur de carbone.	1,684
2 volumes d'hydrogène... .	0,069
6 vol. de vapeur de brome .	32,460
	34,213

$$\frac{34,213}{4} = 8,553$$

Il est donc bien démontré, par là, qu'il existe l'identité la plus parfaite entre le composé précédent et le bromoforme obtenu soit par l'action des alcalis sur le bromal, soit par l'action du bromure de chaux sur l'alcool.

Lorsqu'on continue la distillation de l'huile brute avec de l'eau, il arrive bientôt une époque où les vapeurs de ce liquide ne laissent plus déposer, en se condensant, que des gouttelettes oléagineuses fort rares; il faut alors arrêter l'opération. La matière huileuse qui reste au fond de l'eau dans le vase distillatoire, se concrète par le refroidissement, en prenant une apparence cristalline.

Pour purifier ce produit, on le lave d'abord à l'eau, puis on le fait dissoudre dans l'alcool bouillant; la liqueur alcoolique saturée abandonne, par le refroidissement, de longues aiguilles soyeuses d'un blanc éclatant : si, au contraire, on emploie un excès d'alcool, et qu'on soumette la dissolution à l'évaporation spontanée, on obtient de larges tables incolores et transparentes. Le produit ainsi purifié est insoluble dans l'eau à chaud et à froid; l'alcool, surtout lorsqu'il est concentré, le dissout en assez forte proportion à l'aide de la chaleur; par le refroidissement, il l'abandonne en grande partie, sous forme de cris-

aux très-nets. L'éther et l'esprit-de-bois le dissolvent aussi.

Cette substance fond à la température de 74 à 75 degrés : soumise à la distillation, elle s'altère en partie, en laissant dégager du brome ; mais une portion considérable distille et vient se condenser sur les parties froides de la cornue, sous la forme de longues aiguilles très-brillantes.

La potasse caustique, en dissolution concentrée, la dissout à froid ; par la chaleur il y a décomposition complète. On retrouve dans la cornue, quand l'opération est terminée, du bromure de potassium et de l'oxalate de potasse ; tandis que les vapeurs d'eau entraînent, en se condensant, une matière huileuse douée d'une odeur aromatique qui possède la composition du bromoforme.

La réaction s'explique facilement ; en effet, on a

$$C^{12}H^{2}Br^{10}O^{4} + 4KO = 2(C^{4}O^{3},\ KO) + 2KBr^{2} + C^{4}H^{2}Br^{6}.$$

L'acide sulfurique, au maximum de concentration, le dissout en petite quantité à l'aide d'une douce chaleur ; si l'on chauffe jusqu'à l'ébullition, la matière s'altère, il se dégage des vapeurs de brome, ainsi qu'une substance huileuse. L'acide azotique, de concentration moyenne, ne l'altère pas à froid ; à chaud, la matière se dissout en petite quantité et se dépose, par le refroidissement, sous la forme d'aiguilles blanches, fines et brillantes : la partie qui ne se dissout pas, fond, prend l'aspect d'une huile et se concrète de nouveau par le refroidissement.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $1^{gr},172$ d'un premier échantillon ont donné 0,031 d'eau et 0,337 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},626$ du même produit ont donné 1,260 de bromure d'argent, soit 0,5359 de brome.

III. $0^{gr},577$ d'un second échantillon ont donné 1,168 de bromure d'argent, soit 0,4968 de brome.

IV. $0^{gr},393$ du même produit ont donné 0,799 de bromure d'argent, soit 0,3398 de brome.

V. $0^{gr},694$ du même produit ont donné 0,024 d'eau et 0,197 d'acide carbonique.

VI. $0^{gr},402$ du même produit ont donné 0,813 de bromure d'argent, soit 0,3458 de brome.

VII. $0^{gr},980$ du même produit ont donné 0,027 d'eau
0,255 d'acide carbonique.

VIII. $0^{gr},872$ d'un troisième échantillon ont donné 0,022 d'e
et 0,250 d'acide carbonique.

IX. $1^{gr},116$ du même produit ont donné 0,033 d'eau
0,321 d'acide carbonique.

X. $0^{gr},413$ du même produit ont donné 0,829 de brom
d'argent, soit 0,3526 de brome.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Carbone.....	7,84	"	"	"	7,71	"	7,65	7,82	7,84	"
Hydrogène...	0,30	"	"	"	0,38	"	0,30	0,28	0,32	"
Brome......	"	85,60	86,10	86,45	"	86,02	"	"	"	85,37
Oxygène.....	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"

La formule qui s'accorde la mieux avec ces nombres est la suivante:

$$C^{12}H^{2}Br^{10}O^{4}.$$

En effet, on a:

C^{12}........	450,0	7,67
H^{2}........	12,5	0,21
Br^{10}........	5000,0	85,30
O^{4}........	400,0	6,82
	5862,5	100,00

La formation de ce produit, au moyen du citrate de potasse en dissolution dans l'eau, peut s'expliquer au moyen de l'équation suivante :

$$C^{24}H^{10}O^{11} + 5H^{2}O + 14Br^{2} = 6C^{2}O^{2} + C^{12}H^{2}Br^{10}O^{4} + 9Br^{2}H^{2}.$$

En raison de la décomposition que cette substance éprouve de la part des alcalis, je propose de la désigner sous le nom de *bromoxaforme*.

Il y a donc d'abord ici un phénomène d'oxydation qui dédouble la molécule d'acide citrique en des produits plus simples; puis le brome, agissant par lui-même sur un des produits formés, donne naissance à un phénomène de substitution.

En voyant le produit précédent se dédoubler si facilement en présence des bases et de l'eau, ne pourrait-on pas admettre que ce composé prend d'abord naissance, et que le bromoforme n'est que le résultat d'une réaction secondaire?

Les citrates de soude et de baryte se comportent de la

même manière que le citrate de potasse; on obtient également avec eux du bromoforme et la matière cristallisée.

Quant au citrate d'ammoniaque, il se comporte d'une manière toute différente : le dégagement d'acide carbonique est considérable, mais il ne se précipite pas la moindre trace de matière huileuse.

Il est bien établi, par les travaux de MM. Dumas, Robiquet, Dahlstrom, Lassaigne, Baup, et surtout par les expériences plus récentes de M. Crasso, que, sous l'influence de la chaleur, l'acide citrique se dédouble en de nouveaux produits qui présentent avec lui une relation de composition d'une simplicité parfaite.

Si l'on procède à une distillation bien ménagée, en recueillant à part les produits qui se condensent aux diverses époques de la distillation, on reconnaît que les premiers consistent en eau sensiblement pure; il distille bientôt une matière douée d'une odeur aromatique qui présente une analogie parfaite avec celle de l'acétone. Si, lorsque ce produit commence à se dégager, on change de récipient, en ayant soin de maintenir ce dernier constamment refroidi, et en continuant la distillation jusqu'à ce qu'on voie paraître des stries huileuses dans le col de la cornue, on obtient une proportion assez notable d'un liquide très-léger, très-volatil, mobile, à peine acide, qui, rectifié sur du chlorure de calcium, brûle avec une flamme d'un bleu pâle.

Si l'on ajoute un peu de potasse caustique à ce liquide et qu'on y verse du brome en excès, il se précipite une huile rougeâtre très-pesante, qu'on peut facilement décolorer en y ajoutant quelques gouttes d'une dissolution de potasse; cette huile passe tout entière à la distillation avec de l'eau. Elle présente l'odeur caractéristique et les propriétés du bromoforme, dont elle possède aussi la composition, comme on peut le voir par les analyses suivantes :

I. $0^{gr},925$ de matière ont donné, par la combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,037 d'eau et 0,159 d'acide carbonique.

II. $1^{gr},045$ du même produit ont donné 0,042 d'eau et 0,178 d'acide carbonique.

pure, puis dissoute dans une lessive de potasse très-éten-due : on obtient un résidu assez faible doué d'une odeur aromatique : la liqueur éclaircie est décantée, puis traitée par de l'acide chlorhydrique étendu ; il se précipite alors tantôt une huile, tantôt une matière butyreuse qui se concrète bientôt complétement. L'analyse a constaté l'identité la plus parfaite entre ces deux produits, qui diffèrent très-sensiblement l'un de l'autre sous le rapport de la solubilité ; en effet, le produit solide est notablement plus soluble que la matière liquide.

Première modification : *Acide liquide*. — La matière liquide est lavée à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus de précipité par le nitrate d'argent, ou du moins jusqu'à ce que le trouble que peut occasionner ce réactif disparaisse par l'addition de quelques gouttes d'acide nitrique. On sèche alors ce produit dans le vide sur de l'acide sulfurique concentré. Ainsi purifiée, cette matière est bien liquide, d'une couleur légèrement ambrée, douée d'une odeur particulière assez faible à la température ordinaire, mais qui devient irritante lorsqu'on la chauffe. Sa pesanteur spécifique est beaucoup plus considérable que celle de l'eau ; sa saveur est piquante ; l'eau la dissout en petite quantité. Elle se dissout en toute proportion dans l'alcool et l'éther.

Soumise à la distillation, elle s'altère en partie, dégage des vapeurs d'acide bromhydrique, et laisse un résidu charbonneux. Elle reste quelquefois liquide pendant des mois entiers ; il arrive aussi, quoique les circonstances soient identiques, qu'il se forme des cristaux dans l'intérieur du liquide, et bientôt celui-ci se prend en masse.

L'acide nitrique de concentration moyenne l'attaque à peine ; à l'aide de l'ébullition, il se dégage quelques vapeurs rutilantes : si l'on opère dans un vase distillatoire, les vapeurs acides qui viennent se condenser dans le récipient entraînent une portion de la matière huileuse inaltérée.

L'acide sulfurique concentré le dissout à l'aide d'une

dissolution par un tube droit, tandis qu'un tube recourbé, adapté au même bouchon, conduise les gaz produits dans une cuve à eau, on reconnaît bientôt que le gaz qui se dégage pendant toute la durée de la réaction est entièrement absorbable par la potasse et présente toutes les propriétés de l'acide carbonique. Dans les premiers moments de la réaction, la dissolution de l'itaconate alcalin reste limpide; mais, à mesure que le brome arrive en excès, elle se trouble, et bientôt il se dépose une quantité considérable d'un liquide huileux dont le poids est à peu près égal à celui de l'acide itaconique employé. Cette matière huileuse contient deux substances distinctes; la plus abondante et qui forme au moins les $\frac{5}{6}$ du produit total, est acide: elle se dissout avec la plus grande facilité dans la potasse, la soude, l'ammoniaque, avec lesquelles elle forme des sels cristallisables (il se développe, dans cette réaction, une odeur pénétrante des plus intenses, qui présente quelque analogie avec celle de l'acroléine); le résidu, insoluble dans la potasse ou l'ammoniaque, possède une odeur suave analogue à celle du bromoforme, dont il diffère toutefois par la composition, ainsi qu'on pourra le voir plus bas.

Soit qu'on opère avec l'itaconate ou le citraconate de potasse, les produits obtenus sont identiques; nous supposerons donc ici qu'on fasse usage du citraconate de potasse: on obtiendrait les mêmes résultats en opérant de la même manière avec les itaconates.

Suivant que le citraconate employé est neutre, ou qu'il contient un excès d'alcali, les produits obtenus sont différents ainsi que nous l'avons dit plus haut; nous allons les examiner successivement.

Premier produit. — Pour le préparer, on prend du citraconate de potasse bien neutre, on le dissout dans environ une fois et demie son poids d'eau distillée, puis on fait arriver peu à peu du brome dans cette dissolution, jusqu'à ce qu'il y en ait un léger excès; on observe alors tous les phénomènes que nous avons mentionnés plus haut. La matière huileuse pesante obtenue est lavée à l'eau

pure, puis dissoute dans une lessive de potasse très-étendue; on obtient un résidu assez faible doué d'une odeur aromatique: la liqueur éclaircie est décantée, puis traitée par de l'acide chlorhydrique étendu; il se précipite alors tantôt une huile, tantôt une matière butyreuse qui se concrète bientôt complétement. L'analyse a constaté l'identité la plus parfaite entre ces deux produits, qui diffèrent très-sensiblement l'un de l'autre sous le rapport de la solubilité; en effet, le produit solide est notablement plus soluble que la matière liquide.

Première modification : *Acide liquide*. — La matière liquide est lavée à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus de précipité par le nitrate d'argent, ou du moins jusqu'à ce que le trouble que peut occasionner ce réactif disparaisse par l'addition de quelques gouttes d'acide nitrique. On sèche alors ce produit dans le vide sur de l'acide sulfurique concentré.

Ainsi purifiée, cette matière est bien liquide, d'une couleur légèrement ambrée, douée d'une odeur particulière assez faible à la température ordinaire, mais qui devient irritante lorsqu'on la chauffe. Sa pesanteur spécifique est beaucoup plus considérable que celle de l'eau; sa saveur est piquante; l'eau la dissout en petite quantité. Elle se dissout en toute proportion dans l'alcool et l'éther.

Soumise à la distillation, elle s'altère en partie, dégage des vapeurs d'acide bromhydrique, et laisse un résidu charbonneux. Elle reste quelquefois liquide pendant des mois entiers; il arrive aussi, quoique les circonstances soient identiques, qu'il se forme des cristaux dans l'intérieur du liquide, et bientôt celui-ci se prend en masse.

L'acide nitrique de concentration moyenne l'attaque à peine; à l'aide de l'ébullition, il se dégage quelques vapeurs rutilantes: si l'on opère dans un vase distillatoire, les vapeurs acides qui viennent se condenser dans le récipient entraînent une portion de la matière huileuse inaltérée.

L'acide sulfurique concentré le dissout à l'aide d'une

douce chaleur; de l'eau, ajoutée à la liqueur acide, précipite une portion de la matière huileuse : une partie notable demeure en dissolution.

La potasse en dissolution concentrée s'échauffe fortement lorsqu'on la met en contact avec la matière huileuse; il se dégage une odeur toute particulière. Un acide versé dans la dissolution alcaline, même concentrée, ne laisse plus précipiter d'huile.

La matière huileuse dont je viens de décrire les principales propriétés donne à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},775$ d'un premier produit ont donné 0,158 d'eau et 0,551 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},638$ du même produit ont donné 0,129 d'eau et 0,454 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},467$ de la même substance ont donné 0,718 de bromure d'argent, soit 0,3054 de brome.

IV. $0^{gr},956$ d'un second échantillon ont donné 0,204 d'eau et 0,680 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},815$ du même échantillon ont donné 0,176 d'eau et 0,584 d'acide carbonique.

VI. $1^{gr},240$ du même produit ont donné 0,272 d'eau et 0,884 d'acide carbonique.

VII. $0^{gr},344$ du même produit ont donné 0,525 de bromure d'argent, soit 0,2233 de brome.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Carbone...	19,40	19,42	»	19,52	19,54	19,44	»
Hydrogène	2,26	2,22	»	2,39	2,40	2,43	»
Brome....	»	»	65,38	»	»	»	64,91
Oxygène..	»	»	»	»	»	»	»

La formule qui s'accorde le mieux avec ces nombres est la suivante :

C^{16}............	600	19,51
H^{12}............	75	2,44
Br^{4}.	2000	65,04
O^{4}............	400	13,01
	3075	100,00

Afin de contrôler cette formule, j'ai préparé le sel ammoniacal, que j'ai purifié à l'aide de quelques cristallisations.

Ce produit se présente sous la forme d'écailles d'un blanc légèrement jaunâtre, un peu grasses au toucher. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, et cristallise très-bien, surtout lorsqu'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée. L'analyse du sel desséché dans le vide m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},628$ de matière ont donné 0,185 d'eau et 0,440 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},730$ du même produit ont donné 18 centimètres cubes d'azote à la température de 15 degrés et sous la pression de 0,763, le gaz étant saturé d'humidité.

III. $0^{gr},651$ du même produit ont donné 0,967 de bromure d'argent, soit 0,4113 de brome.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	Théorie.	
Carbone......	18,94	»	»	C^{32}....	18,86
Hydrogène....	3,26	»	»	H^{30}....	2,95
Brome........	»	»	63,18	Br^{8}...	62,87
Azote........	»	2,88	»	Az^{2}...	2,75
Oxygène......	»	»	»	O^{8}....	12,57
					100,00

C'est donc un bisel ammoniacal qu'on peut représenter par la formule

$$2C^{16}H^{10}Br^{4}O^{3},\ Az^{2}H^{8}O,\ H^{2}O.$$

Lorsqu'on verse dans une dissolution aqueuse de ce sel, du nitrate d'argent, il se forme un dépôt caillebotté qui se dissout assez sensiblement dans l'eau froide. Lorsqu'on l'abandonne pendant quelque temps à lui-même, il se réunit en une masse poisseuse. Séché rapidement dans le vide, il se présente sous la forme d'une poussière blanche.

$0^{gr},532$ de ce sel, soumis à la calcination, m'ont donné un résidu de bromure d'argent pesant 0,285, soit 0,1637 d'argent ou 30,77; le calcul donne 30,59.

En effet, on a, d'après la formule :

C^{16}.......	600,0	13,59
H^{10}......	62,5	1,39
Br^{4}.......	2000,0	45,31
Ag.......	1351,0	30,60
O^{4}.......	400,0	9,11
	4413,5	100,00

Enfin, comme dernier moyen de fixer l'équivalent de cet acide, j'en ai préparé l'éther. Celui-ci s'obtient, mais avec peine, en dissolvant l'acide dans de l'alcool absolu, puis faisant passer à travers la solution, maintenue à une température de 70 à 80 degrés, un courant de gaz chlorhydrique sec. Lorsque celui-ci cesse d'être absorbé, on distille la liqueur acide; il passe alors dans le récipient un liquide alcoolique qui fume fortement en raison du gaz chlorhydrique qu'il retient en dissolution. En y versant de l'eau, il se précipite une huile pesante, légèrement ambrée, qui retient de l'acide chlorhydrique, ainsi qu'une petite quantité de l'acide bromé qui a échappé à l'éthérification; on le débarrasse de ces produits en le lavant d'abord avec de l'eau alcoolisée par du carbonate de soude, puis à l'eau pure; on le sèche enfin en le plaçant dans le vide au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique.

Ainsi préparé, cet éther est liquide, sensiblement incolore, plus pesant que l'eau, dans laquelle il se dissout en petite quantité. Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool. Son odeur, assez faible à la température ordinaire, devient des plus pénétrantes lorsqu'on le chauffe, et provoque le larmoiement. Sa saveur, qui est très-âcre, a de l'analogie avec celle du raifort. Lorsqu'on le distille, il se décompose partiellement en laissant un résidu charbonneux.

Soumis à l'analyse, il m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},510$ de matière ont donné 0,165 d'eau et 0,485 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},419$ du même produit ont donné 0,139 d'eau et 0,401 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},580$ de la même substance ont fourni 0,792 de bromure d'argent, soit 0,337 de brome.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.	Théorie.	
Carbone.......	25,93	26,13	»	C^{24}....	26,28
Hydrogène.....	3,59	3,68	»	H^{20}....	3,65
Brome........	»	»	58,06	Br^{4}...	58,39
Oxygène......	»	»	»	O^{4}....	11,68
					100,00

Cette formule peut se décomposer en

$$C^{16}H^{10}Br^{4}O^{2},\ C^{8}H^{16}O,$$

d'où il suit que l'acide bromé libre est bien représenté par la formule

$$C^{16}H^{12}Br^{4}O^{4};$$

qui dérive probablement d'un acide $C^{16}H^{16}O^{4}$, isomère de l'acide butyrique.

Je désignerai ce produit sous le nom d'acide *bromotriconique.*

J'ai essayé de reproduire cette substance en faisant agir le brome, soit sur l'acide butyrique libre, soit sur le butyrate de potasse; mais je n'ai pu y parvenir.

Deuxième modification : Acide solide et cristallisé. — Nous avons vu plus haut que l'acide liquide se changeait quelquefois spontanément en une matière cristallisée. Celle-ci s'obtient aussi souvent en traitant le citraconate de potasse par le brome, ajoutant à l'huile brute de la potasse, afin de séparer la matière acide de l'huile neutre, et décomposant le sel de potasse par l'acide nitrique affaibli. Il se précipite alors des flocons cristallins, qu'on jette sur un filtre et qu'on lave avec la moindre quantité possible d'eau froide, car ils s'y dissolvent assez facilement.

La matière étant bien séchée, on la reprend par de l'éther rectifié qui la dissout et l'abandonne par l'évaporation spontanée, sous la forme de longues aiguilles blanches et soyeuses. Ainsi purifiée, cette matière est parfaitement incolore; elle fond à une température peu élevée. Soumise à une distillation ménagée, elle se volatilise presque en entier et ne laisse qu'un faible résidu charbonneux.

L'eau la dissout assez bien, surtout à l'aide de l'ébullition, et l'abandonne, par le refroidissement, sous la forme d'aiguilles fines et soyeuses. L'alcool et l'éther la dissolvent facilement. Elle forme, avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des sels solubles et cristallisables; avec les oxydes de plomb et d'argent, elle donne des combinaisons peu solubles.

Chauffée avec une dissolution concentrée de potasse, elle laisse dégager une odeur semblable à celle qu'on observe

quand on traite de la même manière l'acide liquide. Un acide versé dans la dissolution alcaline, même concentrée, ne laisse rien déposer.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},628$ d'un premier échantillon ont donné 0,138 d'eau et 0,447 d'acide carbonique;

II. $0^{gr},803$ du même échantillon ont donné 0,169 d'eau et 0,570 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},515$ du même produit ont donné 0,760 de bromure d'argent, soit 0,336 de brome.

IV. $0^{gr},809$ d'un second échantillon ont donné 0,172 d'eau et 0,578 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},982$ du même produit ont donné 0,214 d'eau et 0,703 d'acide carbonique.

VI. $0^{gr},553$ de matière ont donné 0,842 de bromure d'argent, soit 0,358 de brome.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Théorie.	
Carbone....	19,41	19,35	"	19,48	19,50	"	C^{18}..	19,51
Hydrogène..	2,44	2,34	"	2,36	2,42	"	H^{12}..	2,44
Brome......	"	"	65,24	"	"	64,75	Br^{4}..	65,04
Oxygène.....	"	"	"	"	"	"	O^{4}..	13,01
								100,00

Il résulte donc de l'examen des analyses du produit liquide et de la matière cristallisée, qui proviennent l'un et l'autre de l'action du brome en excès sur le citraconate neutre de potasse, qu'il existe entre ces deux substances l'identité de composition la plus parfaite. Nous avons encore ici un de ces cas d'isomérie si nombreux que présentent les substances organiques.

Si, au lieu de faire agir le brome sur le citraconate neutre de potasse, on le met en contact avec l'itaconate neutre de la même base, on obtient des phénomènes semblables à ceux que nous venons de décrire. On observe également un dégagement abondant d'acide carbonique pur; le développement de cette vapeur âcre et irritante, qui excite le larmoiement au plus haut degré; enfin, la production de cette huile pesante, qu'une dissolution de potasse caustique diluée sépare en deux parties.

J'ai fait l'analyse de la portion acide, après l'avoir bier purifiée par les procédés que j'ai décrits plus haut. Elle était liquide, et m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},482$ de matière ont donné 0,106 d'eau et 0,339 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},975$ du même produit ont donné 0,209 d'eau et 0,691 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},466$ du même produit ont donné 0,709 de bromure d'argent, soit 0,3015 de brome.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	Théorie.	
Carbone.....	19,30	19,33	»	C^{16}....	19,51
Hydrogène....	2,44	2,38	»	H^{12}....	2,44
Brome........	»	»	64,38	Br^{4}....	65,04
Oxygène......	»	»	»	O^{4}....	13,01
					100,00

Non-seulement il existe une identité parfaite, sous le rapport des propriétés, entre ce produit et celui que nous avons décrit plus haut, mais, de plus, nous voyons que la composition est la même.

J'ai dit qu'en employant du citraconate de potasse contenant un excès d'alcali, au lieu de prendre le sel neutre, on obtenait un produit différent du précédent. La réaction se passe d'une manière toute semblable; on observe encore un dégagement fort abondant d'acide carbonique et précipitation d'une huile jaunâtre. Une dissolution affaiblie de potasse caustique étant ajoutée au produit brut, la majeure partie se dissout, tandis qu'il reste une matière huileuse très-mobile et douée d'une odeur aromatique agréable. Un acide versé dans la liqueur alcaline précipite d'abondants flocons du plus beau blanc, présentant une structure cristalline.

Pour purifier cet acide, on le lave avec la moindre quantité possible d'eau froide, qui le dissout assez bien ; on le comprime entre des doubles de papier buvard, on le dessèche dans le vide, puis on le reprend par l'éther, qui le dissout aisément et l'abandonne, par évaporation spontanée, sous forme de longues aiguilles cristallines.

Cette substance, dans son plus grand état de pureté, est

incolore; elle se dissout à toutes proportions dans l'alcool et l'éther, qui l'abandonnent sous forme de longs prismes; l'eau la dissout assez bien, surtout à la température de l'ébullition, et l'abandonne, par le refroidissement, sous la forme de petites aiguilles minces et soyeuses.

Soumise à l'action d'une chaleur ménagée, elle se volatilise presque en entier sans éprouver d'altération.

Les acides nitrique et sulfurique, la potasse et la soude caustique se comportent avec ce produit comme avec l'acide précédent.

Plusieurs analyses de cette solution m'ont conduit aux résultats suivants:

I. $0^{gr},707$ d'un premier échantillon ont donné 0,135 d'eau et 0,399 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},566$ du même produit ont donné 0,912 de bromure d'argent, soit 0,3879 de brome.

III. $0^{gr},285$ d'un second échantillon ont donné 0,050 d'eau et 0,165 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},247$ du même produit ont donné 0,399 de bromure d'argent, soit 0,1697 de brome.

V. $0^{gr},534$ d'un troisième échantillon ont donné 0,870 de bromure d'argent, soit 0,370 de brome.

VI. $1^{gr},227$ du même produit ont donné 0,209 d'eau et 0,711 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbone...	15,38	»	15,78	»	15,82	»
Hydrogène..	2,11	»	1,94	»	1,88	»
Brome......	»	68,53	»	68,70	»	69,29
Oxygène...	»	»	»	»	»	»

La formule qui s'accorde le mieux avec ces nombres est évidemment la suivante :

C^{12}..............	450	15,52
H^{8}..............	50	1,72
Br^{4}.............	2000	68,96
O^{4}..............	400	13,80
	2900	100,00

qui ne diffère, comme on voit, de $C^{16}H^{12}Br^{4}O^{4}$ que par $C^{4}H^{4}$, qui ont été probablement brûlés par l'oxygène de la potasse pour former de l'acide carbonique et de l'eau.

Je désignerai ce nouvel acide sous le nom d'acide *bromitonique*.

Nous avons dit que, par la réaction du brome sur les sels alcalins formés par les acides pyrogénés dérivés de l'acide citrique, il se produisait, outre les acides que nous venons de décrire, un produit neutre doué d'une odeur aromatique assez semblable à celle du bromoforme. Celui-ci ne se forme jamais qu'en petite quantité; de plus, la chaleur lui fait subir une décomposition partielle: aussi ne l'obtient-on pur qu'avec beaucoup de difficulté.

Lavé à plusieurs reprises avec une eau alcaline, puis à l'eau pure et séché dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, ce produit se présente sous la forme d'un liquide de couleur ambrée.

Il est assez fluide et possède une densité très-considérable : la chaleur l'altère en partie; de l'acide bromhydrique devient libre, et l'on obtient un résidu charbonneux.

Il est complétement insoluble dans l'eau pure et dans les dissolutions alcalines; l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},850$ de matière ont donné 0,087 d'eau et 0,365 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},715$ du même produit ont donné 1,394 de bromure d'argent, soit 0,593 de brome.

III. $0^{gr},658$ du même produit ont donné 0,071 d'eau et 0,285 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},982$ d'un second échantillon ont donné 0,099 d'eau et 0,44 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},502$ du même produit ont donné 0,986 de bromure d'argent, soit 4,194 de brome.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone........	11,71	»	11,81	11,41	»
Hydrogène......	1,13	»	1,20	1,12	»
Brome..........	»	82,93	»	»	83,54
Oxygène........	»	»	»	»	»

Les analyses des deux échantillons obtenus donnent des

nombres qui concordent assez bien entre eux; malheureusement la substance n'étant pas volatile sans décomposition, ni susceptible de contracter des combinaisons, soit avec les acides, soit avec les bases, il m'a été impossible de fixer son équivalent, et, par suite, de déterminer la formule qui lui convient. La formule

$$C^{12}H^{6}Br^{6}O^{2}$$

représente néanmoins assez bien les résultats des analyses qui précèdent. En effet, l'on a :

C^{12}..............	450,0	12,20
H^{6}	37,5	1,02
Br^{6}..............	3000,0	82,71
O^{2}..............	200,0	4,07
	3687,5	100,00

Je suis loin de regarder cette formule comme définitive, je la suppose seulement comme servant à représenter les résultats des analyses. Lorsqu'on considère que l'acide citrique se dédouble facilement dans certaines circonstances en donnant de l'acétone, et notamment sous l'influence de la chaleur, il peut paraître assez raisonnable de considérer le composé précédent comme dérivant de ce produit, par la substitution de 3 équivalents de brome à 3 équivalents d'hydrogène; c'est ce qui m'a conduit à adopter la formule ci-dessus. On pourrait alors représenter l'action du brome sur les citraconates alcalins de la manière suivante :

$$\underbrace{2(C^{20}H^{12}O^{8})}_{\text{Acide citraconique.}}+2H^{2}O+10Br^{2}=6(C^{2}O^{2})+C^{16}(H^{12}Br^{4})O^{4}$$
$$+C^{12}(H^{6}Br^{6})O^{2}+5Br^{2}H^{2}.$$

On conçoit, du reste, que tant qu'on n'aura pas pu fixer d'une manière précise le véritable équivalent de ce dernier composé, l'équation précédente ne saurait être considérée que comme un pur jeu de formule.

Lorsqu'au lieu de faire usage du citraconate de potasse neutre, on emploie un sel très-alcalin, on obtient encore une huile pesante insoluble dans la potasse, mais plus pauvre en carbone et plus riche en brome que la précédente. Je ne rapporterai pas ici les analyses, n'ayant aucune garantie de la pureté de la matière sur laquelle j'ai opérée.

Les sels alcalins formés par les acides pyromucique et pyroméconique, isomères de l'acide citraconique anhydre, sont attaqués avec violence par le brome; il se forme une huile rougeâtre pesante, en même temps qu'il se développe cette odeur si pénétrante, qui irrite vivement les yeux, et dont j'ai parlé en traitant de l'action du brome sur le citraconate de potasse. Je n'ai malheureusement eu en ma possession que 1 décigramme d'acide pyroméconique, quantité presque insignifiante. Quant à l'acide pyromucique, je n'ai fait d'essai que sur une très-petite proportion de matière: je ne saurais donc dire s'il se forme ici des produits identiques à ceux qu'on obtient avec les citraconates, ou s'ils sont entièrement différents; avec ce dernier acide, je referai l'expérience plus en grand, de façon à pouvoir isoler les produits qui prennent naissance et en examiner la composition.

Conclusions.

Il résulte des recherches qui font l'objet de ce Mémoire, que l'acide citrique donne, sous l'influence simultanée des alcalis et du brome, de nouveaux composés plus simples qu'on peut considérer comme dérivant primitivement d'une oxydation exercée sur la molécule qui a produit le dédoublement, et, secondairement, d'une substitution régulière effectuée par le brome, telle que ce corps en opère en agissant sur les substances organiques.

Au nombre de ces produits se rencontre le bromoforme, qui prend naissance dans bon nombre d'autres circonstances, et notamment par l'action du bromure de chaux sur l'alcool, l'esprit-de-bois et l'acétone, ainsi que par l'action des alcalis sur le bromal: ce nouveau mode de production m'a paru fort intéressant, et peut servir à donner facilement ce composé dans un grand état de pureté. A côté du bromoforme figure une substance cristallisée susceptible de se dédoubler elle-même en engendrant ce produit; d'après la manière dont la potasse agit sur ce composé, on pourrait peut-être le considérer comme le produit primitif

de l'action du brome, le bromoforme étant le résultat d'une action secondaire : cependant je dois ajouter que la production simultanée de ces deux produits me paraît plus probable que leur production successive.

Le tartrate de potasse se comporte d'une tout autre façon que le citrate : il y a seulement formation de bromure de potassium et de bitartrate de potasse, puis l'action s'arrête. Le brome peut donc servir à reconnaître de petites quantités d'acide citrique mélangées à l'acide tartrique.

Le malate de potasse se comporte de la même manière que le citrate : il y a formation de bromoforme, mais les résultats sont loin d'être aussi nets.

Quant aux gallates et tannates alcalins, ils sont vivement attaqués par le brome; mais on n'obtient, dans ce cas, qu'une résine brunâtre, tantôt visqueuse, tantôt cassante, que je n'ai point examinée.

Les acides itaconique et citraconique dérivés de l'acide nitrique sont attaqués avec énergie par le brome, lorsqu'ils sont unis à la potasse; il en résulte de nouveaux composés plus simples, en même temps qu'il se sépare de l'acide carbonique en abondance. Il se produit, dans cette circonstance, deux acides bromés différents, suivant que le sel de potasse est neutre ou fortement alcalin, et, en outre, sous l'influence de certaines circonstances que je n'ai pu suffisamment apprécier, car il m'est arrivé quelquefois d'obtenir l'acide le plus riche en carbone avec un produit contenant un excès d'alcali. Les composés

$$C^{16}H^{12}Br^{4}O^{4} \quad \text{et} \quad C^{12}H^{8}Br^{4}O^{4}$$

dérivent très-probablement tous deux des acides

$$C^{16}H^{16}O^{4} \quad \text{et} \quad C^{12}H^{12}O^{4}.$$

Or telle est précisément la composition des acides butyrique et métacétonique. Je n'ai point étudié l'acide métacétonique; quant à l'acide butyrique, je n'ai pu reproduire à son aide le composé $C^{16}H^{12}Br^{4}O^{4}$. Le produit $C^{16}H^{16}O^{4}$, dont on peut supposer qu'il dérive, ne serait donc, en tous cas, que son isomère. Ce qu'il y a de certain, c'est qu'en

ajoutant le brome avec précaution, et arrêtant l'addition de ce réactif dès qu'il commence à se précipiter quelques gouttes de l'acide bromé, on obtient, par l'évaporation à siccité, une masse saline qui se dissout partiellement dans l'alcool; l'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique à la partie soluble met en liberté une substance, soluble dans l'alcool et dans l'eau, et qui présente très-manifestement une odeur analogue à celle des acides gras volatils, mais plus faible, et différant un peu de celle de l'acide butyrique.

En suivant la méthode ingénieuse imaginée récemment par M. Melsens, pour remonter d'une substance chlorée ou bromée à la substance primitive d'où elle dérive, qui consiste à faire agir sur sa dissolution alcoolique un amalgame de potassium à proportions déterminées, j'ai obtenu un dépôt de bromure de potassium. L'alcool retenait en dissolution un sel de potasse d'où les acides précipitent une substance solide cristallisable, très-soluble dans l'eau, surtout à chaud, et présentant l'odeur caractéristique des acides gras volatils.

Le prix du brome, aujourd'hui très-élevé, ne m'a pas permis de compléter ces recherches comme je l'aurais désiré; aussi je ne me décide à les publier maintenant, que parce qu'elles présentent quelque chose de neuf, et parce qu'elles font voir tout le parti qu'on peut tirer de l'action du chlore et du brome sur ces acides complexes, qui jouent un rôle si important dans la végétation.

On peut, en effet, opérer à leur aide des dédoublements qui nous ramènent à des composés appartenant à des séries simples et connues, et qui pourront peut-être servir à jeter quelque jour sur leur constitution. Dès que je pourrai me procurer du brome en suffisante quantité, je m'empresserai de faire une étude approfondie des différentes substances qui font l'objet de ce Mémoire, et dont je n'ai fait, en quelque sorte, que signaler la formation.

1	746,94	+ 2,2	747,25	+ 1,8	747,34	+ 3,9	748,32	+ 2,6	+ 3,9	+ 2,0	Neige................	N. N. E.
2	750,22	+ 1,3	750,23	+ 2,2	749,95	+ 2,5	750,51	+ 1,4	+ 2,6	+ 1,1	Couvert.............	N. E.
3	753,38	+ 1,2	754,13	+ 2,5	754,98	+ 2,3	756,89	+ 1,5	+ 2,5	+ 0,5	Couvert.............	E.
4	759,48	+ 0,7	759,89	+ 2,0	760,09	+ 2,3	761,49	+ 0,1	+ 2,3	+ 0,5	Quelques éclaircies..	N. E.
5	761,30	+ 1,8	761,02	+ 3,2	759,83	+ 3,6	758,44	+ 1,8	+ 3,6	+ 0,2	Couvert.............	O.
6	752,97	+ 3,0	751,29	+ 4,7	749,19	+ 7,4	745,62	+ 7,8	+ 8,8	+ 1,6	Couvert.............	S. O.
7	747,95	+ 4,9	746,31	+ 4,3	742,33	+ 4,3	741,14	+ 1,5	+ 5,0	+ 3,4	Couvert.............	S. O.
8	751,32	— 0,6	751,46	+ 1,2	747,99	+ 1,5	740,81	+ 0,6	+ 2,2	— 0,6	Quelques nuages......	O.
9	744,83	+ 0,5	744,52	+ 1,6	742,13	0,0	744,20	— 4,0	+ 1,5	— 0,2	Couvert. . . .	S. O.
10	744,01	— 1,3	744,63	— 1,0	745,78	+ 0,6	747,79	— 1,8	+ 0,9	— 2,6	Neige abondante......	S. O.
11	749,55	+ 0,6	750,55	+ 3,4	751,22	+ 2,5	753,07	+ 0,2	+ 3,2	— 2,0	Couvert.............	O. S. O.
12	755,48	— 4,5	755,53	— 2,1	755,37	— 1,3	756,71	— 4,4	— 1,3	— 5,0	Brouillard léger......	N. N. O.
13	758,68	— 1,6	759,36	+ 0,9	759,86	+ 1,3	761,83	— 0,4	+ 1,6	— 4,7	Couvert.............	O. S. O.
14	758,32	+ 1,0	756,45	+ 2,1	754,13	+ 3,2	751,84	+ 6,0	+ 3,2	— 1,0	Pluie.......	S. S. O. fort.
15	750,23	+ 9,2	747,23	+10,5	745,69	+11,3	751,27	+ 8,3	+11,3	+ 5,8	Pluie................	S. S. O.
16	757,33	+ 7,6	756,98	+ 8,5	754,63	+ 8,6	752,64	+10,6	+10,6	+ 5,7	Couvert.	S. O.
17	759,64	+10,6	760,86	+12,4	760,81	+13,3	761,03	+11,1	+13,0	+ 8,8	Nuageux.............	O.
18	762,49	+ 9,9	761,98	+ 9,5	760,87	+10,4	759,36	+ 7,8	+11,3	+ 7,7	Couvert.............	O.
19	760,50	+ 9,6	762,76	+10,9	763,74	+11,2	766,06	+ 6,3	+11,7	+ 6,3	Nuageux.............	O.
20	767,00	+ 5,0	766,68	+10,2	765,92	+11,2	766,24	+ 4,8	+11,4	+ 2,3	Nuageux.............	O.
21	766,83	+ 2,6	766,50	+ 9,2	765,54	+10,6	765,54	+ 4,8	+10,7	+ 0,7	Beau................	O.
22	765,62	+ 2,5	765,26	+ 6,0	763,62	+10,6	763,64	+ 7,2	+11,0	+ 0,9	Vaporeux............	N. N. O.
23	762,42	+ 6,8	761,78	+ 9,0	760,88	+ 9,4	761,00	+ 4,3	+ 9,6	+ 4,2	Nuageux.............	E. N. E.
24	760,46	+ 1,7	759,87	+ 4,4	758,68	+ 4,5	758,64	+ 0,6	+ 4,9	— 0,1	Beau................	E.
25	758,60	— 1,6	758,48	+ 0,6	757,68	+ 1,4	758,02	— 0,8	+ 1,4	— 2,7	Couvert.............	E.N.E. ass. f.
26	758,41	— 2,1	758,49	+ 0,1	758,12	+ 1,6	758,61	— 0,9	+ 1,7	— 3,8	Beau...	E. N. E.
27	756,78	— 1,7	756,05	+ 0,3	755,36	+ 0,7	755,97	— 1,8	+ 0,8	— 3,7	Beau................	E. N. E.
28	757,68	— 2,5	757,53	+ 0,2	757,40	+ 1,2	759,19	— 0,7	+ 1,3	— 4,1	Beau................	N. E. tr.-fort.
1	751,24	+ 1,4	751,07	+ 2,3	749,96	+ 2,8	749,52	+ 1,2	+ 3,3	+ 0,6	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	757,92	+ 4,7	757,84	+ 6,6	757,22	+ 7,2	758,01	+ 5,0	+ 7,6	+ 2,4	... Moy. du 11 au 20	Cour. 3 655
3	760,85	+ 0,7	760,49	+ [illegible],7	759,66	+ 5,0	760,08	+ 1,6	+ 5,2	— 1,1	... Moy. du 21 au 28	Terr. 3,308
	756,37	+ 2,4	756,18	+ 4,2	755,33	+ 5,0	755,56	+ 2,7	+ 5,4	+ 0,8	... Moyenne du mois......	+ 3°,1

TABLE DES MATIÈRES,

Tome XIX. (3me Série.)

PLANCHES.

ERRATA.

Page 197, ligne 7, *au lieu de* — 2°,6, *lisez :* — 22°,6.

Page 213, ligne 6, *supprimez:* Butyrate d'oxyde de méthyle (Suite).

Page 213, ligne 18, *au lieu de* $1 + \Delta_t = H\,0,0\ldots$, *lisez :* $1 + \Delta_t = 1 + 0,0\ldots$

FIN DE LA TABLE DU TOME DIX-NEUVIÈME.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.

Nouvel Hygromètre, par M. G. A. Hupeche

Fig. 1.

G T B R N E S A D V

Pente Septentrionale

Pente Méridionale

Himalaya

28°17' 30° 30°32' 32°

Recherches Électro-Physiologiques, par M. Matteucci.

Fig. 2. Fig. 1.

B K F R P Q O I L H h A C D G T S V E

Scandinaves

Fille Field

Field

6d. 6d.

Gravé par E. Wormser

